DOI:10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.80301 [文章编号] 1003-5788(2023)01-0009-09

基于 HS-SPME-GC-O-MS 和 E-nose 解析不同热加工方式下西瓜籽特征性香气差异

Combination of HS-SPME-GC-O-MS and E-nose revealed the characteristic aroma differences of watermelon seeds under various thermal processing treatments

张茹茹[1] 余雄伟[2] 欧阳辉[1] 彭 武[1]

ZHANG Ru-ru[1] *YU Xiong-wei*[2] *OUYANG Hui*[1] *PENG Wu*[1]

徐玮键[1] 付琴利[2] 李述刚[1]

XU Wei-jian[1] *FU Qin-li*[2] *LI Shu-gang*[1]

(1. 合肥工业大学食品与生物工程学院,安徽 合肥 230009;2. 武汉旭东食品有限公司,湖北 武汉 430000)

(1. *School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui* 230009, *China*; 2. *Wuhan Xudong Food Co., Ltd., Wuhan, Hubei* 430000, *China*)

摘要:目的:解析不同热处理下西瓜籽风味差异。**方法:**借助顶空固相微萃取—气相色谱—嗅闻—质谱技术(HS-SPME-GC-O-MS)和电子鼻(E-nose)分析技术。**结果:**热加工使西瓜籽由浅淡的清香向浓郁的烤香转变;基于 HS-SPME-GC-O-MS 共检测到 18 类 115 种挥发性化合物,其中吡嗪类、醇类和醛类分别占总挥发性物质含量的 34.25%,21.07%,10.99%;微波处理后西瓜籽中挥发性化合物高达 63 种,且吡嗪类物质占挥发性物质含量的 53.31%。**结论:**热加工方式对西瓜籽香气影响显著,对比空气油炸和烘制加工,微波处理后西瓜籽香气更为浓郁。

关键词:西瓜籽;挥发性化合物;HS-SPME-GC-O-MS;电子鼻;烘烤;空气油炸;微波

Abstract: Objective: This study aimed to explore the differences in the aroma of watermelon seeds under different thermal processes. **Methods:** The analysis technics such as Headspace-Solid Phase Micro Extraction-Gas Chromatography-Olfactory-Mass Spectrometry (HS-SPME-GC-O-MS) and Electronic Nose (E-nose) were applied. **Results:** Thermal processing changed the flavor of watermelon seeds from light fragrance to strong roasted flavor; A total of 18 categories including 115 volatile compounds were detected with the help of HS-SPME-GC-O-MS, among which pyrazines, alcohols and aldehydes accounted for 34.25%, 21.07% and 10.99% of the total volatile compounds, respectively; In addition, 63 volatile compounds were discovered in watermelon seeds after microwave treatment, and pyrazines accounted for 53.31% among all these volatile compounds. **Conclusion:** Thermal processing treatment showed significant influence on the aroma of watermelon seeds, and the aroma of watermelon seeds after microwave treatment was more intense than air-frying and baking treatment.

Keywords: watermelon seeds; volatile compounds; HS-SPME-GC-O-MS; electronic nose; air frying; baking; microwave

风味是目前坚果行业的一个热点研究领域。坚果风味易受品种、产地、贮运条件、加工方式等因素影响。热处理被认为是坚果提香加工的有效手段,然而大量的研究发现不同热加工方式提香效果不同,如微波在山茶籽油[1]、腰果[2]中有较好的提香效果,烘烤使得小豆、豌豆风味发生了很大变化[3],而空气油炸原理为热风干燥,即通过加热丝加热空气,在内部形成高速循环热流以达到高温干燥或烘烤的效果[4]。西瓜籽因其天然风味寡淡在生产加工过程中关注度较低,目前对西瓜籽的研究多集中在蛋白质和油脂的提取优化及功能特性上[5-6],而就热加工对其风味变化的研究更少。因此,为提升西瓜籽

基金项目:校企合作重大项目(编号:W2021JSKF0356);校企合作重大项目(编号:W2020JSKF0457)

作者简介:张茹茹,女,合肥工业大学在读硕士研究生。

通信作者:李述刚(1979—),男,合肥工业大学教授,博士生导师,博士。E-mail:lishugang2020@hfut.edu.cn

收稿日期:2022-05-09 **改回日期:**2022-10-13

产品风味，探究不同热加工方式下西瓜籽风味变化差异，构建一种新型的产品香气提升技术手段对休闲西瓜籽产业发展具有重要的指导意义。

目前国内外对于挥发性化合物的提取方法主要包括超临界流体萃取、固相微萃取、顶空吸附等[7]，顶空固相微萃取—气相色谱—嗅闻—质谱技术（HS-SPME-GC-O-MS）因准确性、高分离性和物质鉴定的优越性而被广泛应用于食品中挥发性成分的检测[8-9]；电子鼻（E-nose）作为一种气味检测技术，通过模仿人类的嗅觉系统，对食品的新鲜度进行快速和较低成本的感官信息分析[10]。近年来，多种技术相结合对食品中挥发性化合物进行研究已经成为热门话题。Dou 等[11]通过 HS-SPME-GC-MS 结合 E-nose 对 3 月和 9 月收获的巴西和广粉 1 号香蕉果实挥发性成分进行研究，发现 3 月收获的香蕉醛类物质含量更高导致香蕉香气更明显。Zhang 等[12]通过化学计量技术结合 HS-SPME-GC-MS 对热风干燥后的咖啡豆进行了挥发性化合物分析，发现苯甲醛、*D*-柠檬烯、苯乙烯等物质在干燥过程中含量较高；并通过 E-nose 对不同干燥时间处理下的咖啡豆进行了区分。

研究拟以中国新疆维吾尔自治区产的西瓜籽为研究对象，借助 HS-SPME-GC-O-MS 和 E-nose 等技术手段，对比分析空气油炸、微波和烘烤 3 种热加工方式对西瓜籽特征性香气影响，通过聚类与相关性分析明确其特征性香气成分，旨在为西瓜籽加工提供技术支撑。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

西瓜籽仁：市售；

环己酮：HPLC 级，美国 Sigma-Aldrich 公司；

微波炉：M1-L213C 型，广东省美的集团有限公司；

空气炸锅：KL26-VF171 型，山东省九阳股份有限公司；

烤箱：X3U 型，广东省格兰仕集团有限公司；

恒温水浴锅：HH-8 型，常州亿通分析仪器制造有限公司；

电子天平：CP114 型，奥豪斯仪器有限公司；

气相色谱—质谱联用仪：Agilent5975C 型，美国 Agilent 公司；

固相微萃取手动进样器、固相微萃取纤维：50/30 μm CAR/PDMS/DVB 型，美国 Supelco 公司；

电子鼻：PEN3.5 型，德国 Airsense 公司。

1.2　试验方法

1.2.1　样品热处理　参照 Lemarcq 等[13]的方法，略微修改：① 将西瓜籽仁（100 g）在微波炉中 700 W 处理 3 min（MV）；② 将西瓜籽仁（100 g）在空气炸锅中 160 ℃处理 5 min（AO）；③ 将西瓜籽仁（100 g）在烤箱中 150 ℃处理 7 min（RT）。样品处理后，冷却至室温，以未经处理的西瓜籽仁（CK）作为对照组，使用前在 −20 ℃保存，最多放置 7 d。

1.2.2　气相色谱—质谱分析

（1）顶空固相微萃取条件：准确称取 2.0 g 研磨好的西瓜籽样品于 20 mL 顶空进样瓶中，向样品中加入 5 μL 内标物（环己酮，18.94 μg/μL）后迅速密封。样品在 50 ℃水浴条件下平衡 20 min 后，插入老化 30 min 后的萃取头，在 50 ℃条件下萃取 20 min，萃取结束后在 GC-MS 进样口（250 ℃）以不分流模式解析 5 min。

（2）色谱条件：色谱柱为 DB-WAX 毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；升温程序为起始温度 40 ℃，以 5 ℃/min 升温至 200 ℃，保持 2 min，再以 5 ℃/min 升温至 230 ℃，并保持 2 min；载气（He）流速 1.0 mL/min；进样口温度为 250 ℃，进样方式设置为不分流模式。

（3）质谱条件：电子轰击（EI）离子源；电子能量 70 eV；四极杆温度 150 ℃，离子源温度 230 ℃，质量扫描范围为 40～450（m/z）。

（4）定性方法：正构烷烃混合物单独进样，进样量 5 μL，升温程序和 GC-MS 检测条件一致，分离出的未知物与 NIST 14.0 谱库进行检索，并与标准品的保留指数（RI）值进行对比。按式（1）计算化合物保留指数。

$$R_{I,i} = 100n + \frac{100(T_i - T_n)}{T_{n+1} - T_n}, \tag{1}$$

式中：

$R_{I,i}$——保留指数；

n——碳原子的个数；

T_i——待测组分的调整保留时间，min；

T_n——具有 n 个碳原子的正构烷烃调整保留时间，min；

T_{n+1}——具有 $n+1$ 个碳原子的正构烷烃调整保留时间，min。

（5）定量方法：使用内标法定量，环己酮（18.94 ng/mL）为内标物，并根据内标的质量浓度计算样品中挥发性化合物的质量浓度，定量公式：

$$C_{x,i} = \frac{A_x \times C_i}{A_i}, \tag{2}$$

式中：

$C_{x,i}$——样品中挥发性化合物质量浓度，ng/mL；

C_i——内标物质量浓度，ng/mL；

A_x——样品中挥发性化合物的峰面积；

A_i——内标物的峰面积。

1.2.3　电子鼻分析　参照 Hong 等[14]的方法并修改。使用电子鼻对西瓜籽样品进行挥发性化合物分析，该分析仪器由 10 个传感器组成，其类型及性能描述详见表 1。电子鼻条件：准确称取 2.0 g 研磨好的西瓜籽样品置于

表 1　PEN3.5 电子鼻中各个传感器的响应类型

Table 1　Response types of sensors in PEN3.5 electronic nose

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	对芳香化合物敏感
2	W5S	对氮氧化合物敏感
3	W3C	对氨水、芳香化合物敏感
4	W6S	对氢气有选择性
5	W5C	对碳氢化合物、芳香化合物敏感
6	W1S	对环境中的甲烷有强选择性
7	W1W	对无机硫化物、萜烯类敏感
8	W2S	对醇类、醛酮类敏感
9	W2W	对芳香化合物、有机硫化物敏感
10	W3S	对长链烷烃敏感

20 mL 顶空瓶中,加盖密封后在 60 ℃水浴条件下平衡 15 min,同时收集样品中的挥发物。测量阶段持续 90 s,足以让传感器达到稳定的信号值。传感器清洗时间为 100 s,载气流速为 400 mL/min。

1.2.4　气味活度值(OAV)的计算　按式(3)计算从西瓜籽样品中获得的所有气味剂的 OAV,即每种化合物的浓度(由 HS-SPME-GC-O-MS 定量分析获得)与水中相对应的气味阈值的比率[15]。

$$O_{AV,i}=\frac{C_i}{T_i}, \tag{3}$$

式中:

$O_{AV,i}$——气味活度值;

C_i——挥发性化合物质量浓度,ng/mL;

T_i——化合物气味阈值,mg/kg。

1.2.5　感官分析　选取 6 名感官敏锐的成员(3 名女性和 3 名男性,年龄 20～30 岁)对 4 种样品进行感官评估。选取 6 个芳香属性来评估 4 种样品的香气特征,即清香、果香、焦香、油脂香、烤坚果香、绿色,并使用以下评分标准评估 6 种不同气味的强度:1(极弱),3(弱),5(中),7(强),9(非常强)[16]。不同小组成员对每个样品进行 3 次评估,数据表示为平均值。

1.2.6　数据处理　试验均重复 3 次,结果以平均值和标准差表示。使用方差分析(AVOVA)分析统计差异,显著性水平为 0.05,确定不同热处理方式下的明显差异;使用统计 SPSS 软件(v17.0,SPSSInc.,Chicago,IL,USA)分析;使用在线工具 Metabo Analyst 5.0 (https://www.metaboanalyst.ca/)进行主成分分析(PCA);聚类热图和雷达图分别由 TBTools1.098 软件和 Origin8 软件(OriginLab Inc.,USA)进行绘制;使用 Unscrambler 10.4 (CAMOASA, Oslo, Norway)进行偏最小二乘回归(PLSR)分析西瓜籽样品、感官属性和关键香气化合物之间的相关性。

2　结果与分析

2.1　西瓜籽样品的香气成分分析

坚果中的特征性风味主要来源于挥发性化合物,西瓜籽本身带有的清香以及热加工后特有的坚果风味已经成为消费者选择的主要影响因素。由表 2 可知,研究共检测出 115 种挥发性化合物,其中 CK 37 种、AO 58 种、MV 63 种和 RT 44 种,具体包含醇类 27 种,吡嗪类 16 种,烯烃类 12 种,醛类和酮类各 10 种,酯类、烷烃类和苯环类各 8 种,吡啶类 3 种,呋喃类和吡咯类各 2 种,醚类、酚类、咔唑类、吡唑类、哒嗪类和噻唑类各 1 种以及其他类挥发性化合物 3 种,详细信息见表 2。

如图 1 所示,热加工方式对西瓜籽风味影响显著($P<0.05$)。其挥发性化合物峰面积大小依次为 MV>AO>RT>CK,说明热加工方式对西瓜籽具有不同的提香效果,其中 MV 的提香效果最佳。各处理组中醇类物质变化显著($P<0.05$),CK、AO、MV、RT 4 组样品中醇类物质含量分别占挥发性物质总量的 40.3%,22.5%,9.3%,41.9%,为西瓜籽提供浓郁的水果清香[12];相比于 CK 组,各处理组中均检测到较高含量的己醛,分别占 AO、MV、RT 的挥发性物质总量的 13.7%,5.4%,2.0%,为产品提供清香、果香、木香[17];*D*-柠檬烯作为典型的烯烃类化合物在 CK、AO、MV、RT 中均被检测到,其含量分别占挥发性物质总量的 11.5%,4.5%,5.0%,8.3%,为西瓜籽提供柑橘、薄荷香气[18];据报道[16-20],吡嗪类化合物是高温处理下美拉德反应的特定产物,为食品提供了独特的烘烤、坚果、焦香和爆米花样香气,在 AO、MV、RT 样品中分别检测出 9,14,3 种吡嗪类化合物,分别占挥发性物质总量的 28.4%,53.3%,9.6%;其中 4 组样品中 2,5-二甲基吡嗪含量最高,分别占总挥发性物质的17.2%,23.3%,6.2%,为西瓜籽提供可可、烤坚果、烤肉等香气[20]。

综上所述,热加工方式对西瓜籽特征香气影响显著,CK 样品组中以醇类、烯烃类化合物为主,AO、MV 中则以醛类、吡嗪类化合物为主,而 RT 中则以醇类、吡嗪类化合物为主。相比于空气油炸与烘烤,微波处理下样品香气最为浓郁,其中 2,5-二甲基吡嗪含量高达 23.3%,使西瓜籽呈现典型的烤坚果香。

2.2　气味活度值(OAV)分析

OAV 用于评估香气化合物对于坚果气味的贡献,一般认为 OAV>1 的化合物对样品特征香气具有积极作用[21]。4 组样品中,共检出 45 种 OAV>1 的化合物,为更加直观了解这些化合物在西瓜籽整体风味中的作用,将其进行热图分析。如图 2 所示,CK、AO、MV、RT 4 组样品中 OAV>1 的化合物分别有 17,24,23,21 种。CK 中 *D*-柠檬烯、正己醇、草蒿脑的OAV值较高,为西瓜籽

表 2　加工方式对西瓜籽样品挥发性化合物含量的影响

Table 2　Effects of processing methods on volatile compounds content in watermelon seed samples

类别	保留时间/min	挥发性化合物	RI 定性	含量/(ng·g^{-1})				香气描述
				CK	AO	MV	RT	
醇类	4.53	(S)-1,3-丁二醇	930.31	—	—	2.76	—	—
	4.58	异丙醇	933.22	77.00	—	—	5.74	—
	5.00	乙醇	957.84	399.76	23.26	17.78	32.70	甜
	6.54	2-丁醇	1 036.15	132.38	—	—	—	葡萄酒
	8.99	(S)-(+)-2-戊醇	1 135.16	137.12	—	—	—	—
	9.01	1-甲氧基-2-丙醇	1 135.91	396.84	60.90	88.74	48.27	—
	9.61	1-丁醇	1 157.02	196.99	—	—	8.51	水果清香
	11.33	3-甲基-1-丁醇	1 217.73	—	54.59	—	—	威士忌、麦芽香、烧焦
	12.51	1-戊醇	1 259.43	218.38	90.16	—	60.22	香醋
	14.94	5-甲氧基-2-甲基-2-戊醇	1 346.22	—	—	19.82	—	—
	15.29	正己醇	1 358.70	1 099.74	36.72	—	110.83	树脂香、花香、绿色
	15.79	苯甲醇,苄基二甲基硅基醚	1 377.02	213.23	—	—	—	—
	15.80	苯甲醇,TMS 衍生物	1 377.28	—	22.75	—	—	—
	15.81	苯甲醇,TBDMS 衍生物	1 377.54	—	—	46.94	12.21	—
	16.09	(E)-3-己烯-1-醇	1 387.72	—	2.73	—	3.27	苔藓、新鲜
	16.10	(Z)-3-己烯-1-醇	1 387.98	—	—	6.82	—	青草香
	16.60	环己醇	1 406.42	666.13	—	—	—	—
	17.92	1-庚醇	1 457.23	—	—	—	3.02	化学、绿色
	18.11	2-甲基-6-庚烯-1-醇	1 464.26	64.42	—	—	—	—
	19.29	2-庚醇	1 510.37	—	—	—	5.43	—
	19.94	2,3-丁二醇	1 536.75	219.48	37.22	125.05	26.30	水果清香、洋葱
	19.94	[R-(R*,R*)]-2,3-丁二醇	1 536.75	—	38.49	—	21.78	—
	21.14	丙二醇	1 586.03	—	4.02	6.47	5.35	—
	22.43	二甲基硅炔二醇	1 643.34	406.87	17.42	33.00	14.44	—
	22.74	2-呋喃甲醇	1 657.06	—	5.55	19.33	—	烧焦
	22.84	1-壬醇	1 661.52	59.67	—	—	—	脂肪、绿色
	27.44	苯甲醇	1 884.79	—	6.69	6.56	6.42	甜、花香
烷烃类	5.28	1-丁氧基戊烷	974.51	80.95	—	—	—	—
	5.36	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	979.53	148.60	9.39	17.08	4.16	—
	6.35	三氯甲烷	1 028.11	41.58	—	—	—	—
	8.17	十一烷	1 106.09	64.79	—	—	—	烷烃
	8.29	rel-(2R*,3S*)-2,3-环氧庚烷	1 110.31	60.57	—	—	—	—
	14.02	十三烷	1 313.11	77.91	—	—	6.59	烷烃
	24.97	5-甲氧基吲哚烷	1 762.23	—	—	—	2.93	—
	30.09	3-(丙-2-烯酰氧基)十二烷	2 022.98	97.48	—	—	—	—
烯烃类	6.51	(+)-α-蒎烯	1 034.92	—	9.44	—	8.42	—
	6.64	α-蒎烯	1 040.79	137.81	—	13.80	—	松树、松节油
	8.45	Beta-蒎烯	1 116.28	—	28.09	—	10.22	松树、树脂香、松节油
	8.74	β-蒎烯	1 126.22	—	—	44.32	8.77	—
	9.10	桧烯	1 138.89	86.23	3.19	18.64	4.25	胡椒、松节油、木材
	10.26	β-月桂烯	1 179.88	199.92	19.49	28.39	10.70	香醋、葡萄汁、香料

续表 2

类别	保留时间/min	挥发性化合物	RI 定性	含量/(ng·g^{-1})				香气描述
				CK	AO	MV	RT	
烯烃类	11.21	*D*-柠檬烯	1 213.24	1 287.23	80.89	200.51	72.26	柑橘、薄荷
	12.17	(*E*)-罗勒烯	1 247.45	—	—	7.91	—	甜、青草香
	12.39	γ-松油烯	1 255.18	65.56	—	—	—	汽油、松节油
	13.44	松油烯	1 292.13	—	—	—	3.87	松木、塑料
	16.94	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	1 419.67	—	7.32	—	—	—
	26.46	茴香烯	1 835.69	—	17.36	—	—	—
酯类	5.62	丁酸甲酯	994.53	277.69	—	—	—	乙醚、水果、甜
	15.30	甲酸己基酯	1 359.20	—	—	75.91	—	—
	17.35	亚砷酸三(三甲基硅)酯	1 435.08	—	—	8.94	—	—
	17.92	甲酸庚酯	1 456.96	61.34	—	—	—	—
	21.99	丁内酯	1 623.24	149.19	37.63	89.31	23.76	焦糖、甜
	27.31	丙酸 2-甲基-3-羟基-2,2,4-三甲基戊酯	1 878.38	96.19	7.07	—	8.13	—
	30.43	泛内酯	2 041.18	—	4.87	—	—	棉花糖
	40.37	1,2-苯二甲酸双(2-甲基丙基)酯	—	—	4.47	—	—	—
苯环类	7.02	甲苯	1 057.18	416.80	21.85	32.67	22.11	油漆
	9.05	乙苯	1 137.15	—	5.82	—	6.68	—
	9.25	间二甲苯	1 144.35	—	7.13	—	—	塑料
	9.59	对二甲苯	1 156.28	—	—	19.58	9.72	—
	13.08	邻氯甲苯	1 279.40	—	33.01	—	21.44	—
	17.47	4-异丙基甲苯	1 439.94	—	—	9.91	—	柑橘、松树
	23.05	4-甲氧基烯丙基苯	1 671.10	1 206.42	65.32	148.57	41.53	甘草、茴香
	26.46	茴香脑	1 835.33	289.68	—	32.92	—	—
酮类	7.46	2,3-戊二酮	1 076.66	—	—	17.30	—	奶油、黄油
	10.69	2-庚酮	1 195.04	—	—	142.52	—	肥皂
	11.31	2-乙基环丁酮	1 216.73	—	—	—	73.72	—
	13.39	3-羟基-2-丁酮	1 290.39	—	24.38	39.54	9.48	黄油、奶油
	13.50	2-辛酮	1 294.38	—	9.33	27.81	—	肥皂、汽油
	13.90	1-庚烯-3-酮	1 308.79	—	6.22	—	4.31	金属
	17.78	2,6-二羟基苯乙酮,2TMS 衍生物	1 451.83	606.22	—	—	—	—
	23.22	1-甲基-2-吡咯烷酮	1 678.76	—	12.56	36.58	—	—
	29.33	1-(1*H*-吡咯-2-基)-乙酮	1 982.64	—	4.11	7.29	—	坚果、核桃、面包
	30.63	2-吡咯烷酮	2 051.80	—	—	9.45	—	—
醛类	4.64	2-甲基丁醛	936.56	—	13.71	19.77	—	可可、杏仁
	4.69	3-甲基丁醛	939.90	—	19.03	89.84	3.19	麦芽
	5.07	2,5-二羟基苯甲醛	962.01	—	2.88	—	—	—
	5.56	戊醛	991.20	—	91.32	—	—	杏仁、麦芽、辛辣
	7.74	己醛	1 089.03	—	244.51	216.21	17.18	青草、牛油、脂肪
	17.28	(*E*)-2-辛烯醛	1 432.37	—	6.63	4.72		绿色、坚果、脂肪
	19.55	苯甲醛	1 520.81	—	13.34	24.23	4.45	杏仁、焦糖
	22.33	苯乙醛	1 638.87	—	6.99	—	—	蜂蜜、甜
	26.12	(*E*,*E*)-2,4-癸二烯醛	1 818.61	—	7.67	—	—	油炸、蜡、脂肪
	28.46	2-戊炔醛	1 937.52	—	5.95	8.18	—	—

续表 2

类别	保留时间/min	挥发性化合物	RI 定性	含量/(ng·g^{-1})				香气描述
				CK	AO	MV	RT	
吡嗪类	11.44	吡嗪	1 221.48	—	—	23.13	—	—
	12.84	甲基吡嗪	1 270.92	—	47.48	281.26	—	爆米花
	14.50	2,5-二甲基吡嗪	1 330.18	—	305.56	937.21	57.69	可可、烤坚果、烤牛肉
	14.66	2,6-二甲基吡嗪	1 336.03	—	12.02	79.38	—	烤坚果、可可、烤牛肉
	14.81	乙基吡嗪-	1 341.38	—	6.83	54.28	—	花生酱、木材
	15.12	2,3-二甲基吡嗪	1 352.84	—	6.18	35.38	—	坚果、花生酱、可可
	16.18	2-乙基-6-甲基吡嗪	1 391.04	—	—	27.21	—	—
	16.34	2-乙基-5-甲基吡嗪	1 396.89	—	57.07	209.65	13.88	水果、甜
	16.68	三甲基吡嗪-	1 409.40	—	56.21	249.80	12.39	烤肉、土豆
	17.73	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	1 449.67	-	—	171.09	—	土豆、烤肉
	18.14	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	1 465.61	—	7.45	—	—	烧焦、爆米花
	18.15	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	1 465.89	—	—	45.38	—	土豆
	18.96	3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	1 496.97	—	—	16.89	—	烘烤
	20.10	2-甲基-5-(2-丙烯基)-吡嗪	1 543.42	—	6.49	—	—	—
	22.54	3,4-二氢吡咯-1,2-a-吡嗪	1 648.13	—	—	3.66	—	—
	24.14	2-甲基-1,2,4-三唑基(2,3-a)吡嗪	1 721.99	—	—	9.79	—	—
呋喃类	12.06	2-戊基呋喃-	1 243.45	-	11.62	16.59	—	青豆、黄油
	19.07	2-乙酰基呋喃	1 501.09	—	—	20.35	—	香醋
噻唑类	19.06	2-巯基-4-苯基噻唑	1 500.80	166.43	—	—	—	—
醚类	26.46	4-(1-丙烯基)苯甲醚	1 835.68	—	—	—	12.07	—
吡唑类	18.02	3,5-二甲基吡唑	1 460.75	—	22.36	—	—	—
酚类	33.53	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	—	—	4.89	6.43	—	丁香、咖喱
咔唑类	19.35	1,2:7,8-二苯并咔唑	1 512.69	—	—	18.96	—	—
吡咯类	20.28	3-甲基-1*H*-吡咯	1 550.95	—	—	10.47	—	—
	20.70	2-甲基-1*H*-吡咯	1 568.06	—	—	12.12	—	—
吡啶类	10.59	吡啶	1 191.31	—	—	—	24.56	酸败
	24.02	1-乙酰-1,4-二氢吡啶	1 716.19	—	—	7.16	—	—
	25.45	2-乙酰-4-甲基吡啶	1 785.10	—	—	8.08	—	—
哒嗪类	23.87	哒嗪	1 709.02	—	—	7.38	—	—
其他	13.63	磷酸三(三甲基硅基酯)	1 298.87	429.31	—	—	—	—
	24.92	甲氧基苯基丙酮肟	1 759.51	261.31	4.20	—	3.43	—
	25.33	*N*-甲基-*N*-(2-丙基)乙酰胺	1 779.64	—	—	4.47	—	—

提供柑橘、薄荷、甘草香；AO 中 *D*-柠檬烯、己醛的 OAV 值较高，为西瓜籽提供柑橘、脂肪、杏仁香；MV 中 2-乙基-5-甲基吡嗪、己醛的 OAV 值较高，为西瓜籽提供可可、烤牛肉以及明显的烤坚果风味；RT 中正己醇、己醛的 OAV 值较高，为西瓜籽提供青草、脂肪香。

经过热加工西瓜籽整体香气由浅淡的清香向明显的烤坚果香转变，可能是由于低挥发性的醇类等物质在热加工后损失，而高温处理后美拉德反应产生的醛类和吡嗪类化合物显著增加导致的风味变化[1]。其中 MV 组样品具有最为明显的烤坚果香，表明微波处理是 3 种热加工方式中最佳的西瓜籽提香方式，与 GC-MS 分析结果相符。

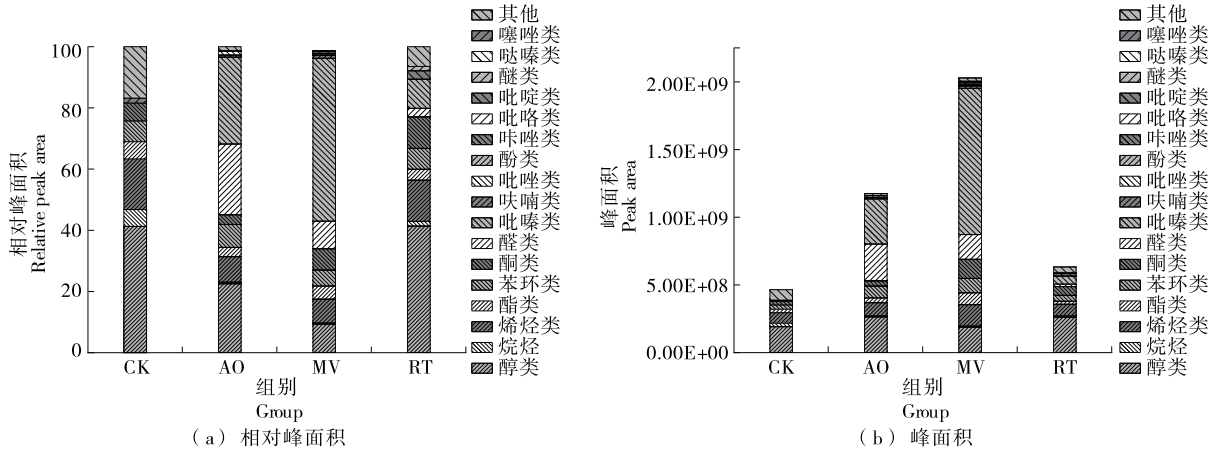
2.3 感官评价

如图 3 所示，CK 的香气特征主要为清香、果香、绿色，而 3 种热加工样品主要集中在焦香、油脂香、烤坚果香，其中 AO 的整体香气略弱于 MV 和 RT 组。MV、RT 两组样品整体风味最为接近，但 RT 组可能由于样品焦香味太重，覆盖了部分烤坚果香味，整体来说风味略低。

MV 组样品的烤坚果香味在 4 组样品中最强,对西瓜籽样品整体香气起到了最大贡献。总体而言,4 种西瓜籽样品之间的感官差异明显,表明西瓜籽的香气特性在热加工后会发生显著变化,且微波处理对西瓜籽的提香效果最好,与 GC-MS 分析结果一致。

2.4　电子鼻分析

研究通过电子鼻对西瓜籽 4 种样品进行了香气特征评估,并将 69～71 s 的数据转换成雷达图,见图 4。对于 CK 样品,在传感器 W1W、W5S、W2W 处给出了较强的响应。与CK相比,AO、MV、RT整体风味的轮廓相似,但



（a）相对峰面积　　（b）峰面积

图 1　不同热加工方式下西瓜籽挥发性化合物的相对峰面积和峰面积

Figure 1　Relative peak areas and peak areas of volatile compounds in watermelon seeds under different thermal processing methods

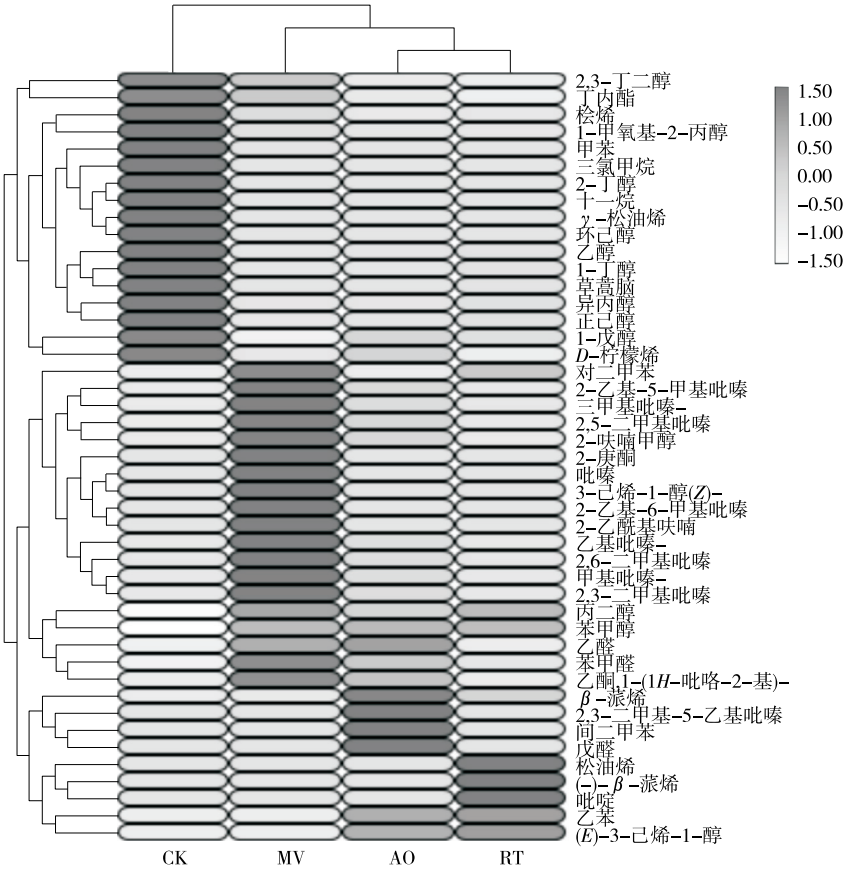


图 2　不同热加工处理下西瓜籽样品中挥发性化合物(OAV＞1)的热图

Figure 2　Thermogram of volatile compounds (OAV＞1) in watermelon seed samples under different thermal processing treatments

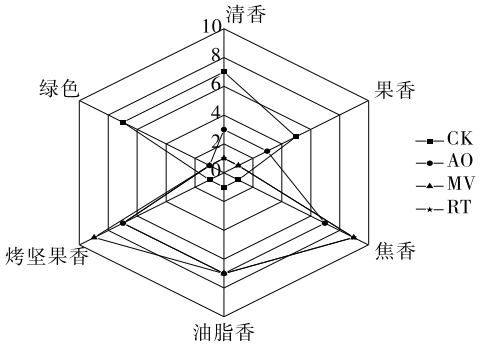


图 3　不同热加工处理下西瓜籽样品的香气分布差异图

Figure 3　The difference aroma distribution of watermelon seed after difference thermo-processes

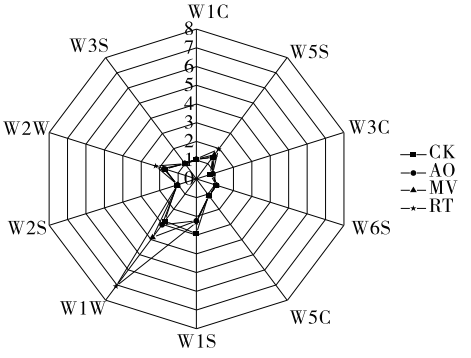


图 4　不同处理下西瓜籽样品的雷达图

Figure 4　Radar diagram of watermelon seed under different treatments

W1W 响应更强，W1S 响应减弱。3 种热加工方式相对比，RT 在 W1W、W2W、W5S 传感器中提供了较强的响应值，此外，在整个检测过程中，RT 样品的响应值较高，而 AO 样品中传感器的响应值较低。这些结果表明，未处理与热加工后的西瓜籽样品之间存在显著差异，且不同热加工方式之间存在差异。

对电子鼻的数据进行了 PCA 分析，结果表明，第一方差占比 50.20%，第二方差占比 37.78%，总方差为 87.98%，大于 85%，表明该 PCA 图可以很好地解释大部分数据。如图 5 所示，生西瓜籽的数据主要在左下象限处检测到，与 3 种热处理的西瓜籽样品明显分开，说明热处理明显改变了西瓜籽的挥发性化合物。AO 与 MV 样品距离较近，主要是与两种加工方式下西瓜籽样品风味都具有较为明显的烤坚果香相关，这与 OAV 值的分析相对应。RT 组数据主要在右侧检测到，与其余 3 组相距较远，与 GC-MS 中得到的结果相对应。由此可知，电子鼻的 PCA 能够较好地表征西瓜籽样品，并且能够有效地区分不同热加工方式下的西瓜籽样品之间的风味差异。

2.5　西瓜籽样品主要芳香化合物与感官属性之间的相关性分析

采用偏最小二乘回归（PLSR）法确认从4种样品中

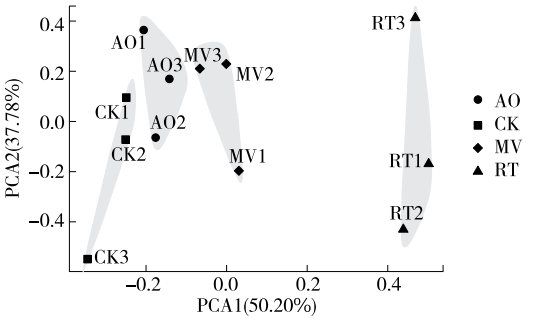


图 5　不同热加工处理下西瓜籽样品电子鼻的 PCA 分析

Figure 5　PCA analysis of electronic nose of watermelon seed samples under different treatments

鉴定出来的主要芳香化合物与感官属性之间的相关性。根据每组样品中检测到的化合物峰面积，分别选取5 种实际峰面积最大的化合物作为主要的挥发性成分，共 13 种化合物，分别为 *D*-柠檬烯、正己醇、环己醇、2,6-二羟基苯乙酮、草蒿脑、戊醛、己醛、1-戊醇、2,5-二甲基-吡嗪、甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基-吡嗪、三甲基吡嗪、2-乙基环丁酮。如图 6 所示，PLSR 解释了 88%的 *X*-方差（11 种主要芳香化合物）与 84%的 *Y*-方差（6 个感官属性），内外两个椭圆分别显示了解释方差的 50%与 100%。所有的方差都被放置于两个椭圆中，表明其可以很好地被 PLSR 模型解释。

图 6 中，“油脂香”“烤坚果香”“焦香”属性与吡嗪类化合物、醛类化合物以及 *D*-柠檬烯呈正相关关系，“清香”“果香”“绿色”属性与环己醇及草蒿脑呈正相关关系。然而，正己醇以及 1-戊醇与任何感官属性的相关性较弱。这些结果与感官评估及 GC-MS 分析相对应。“烤坚果香”“油脂香”属性受到吡嗪类挥发性化合物的强烈影响；“烤坚果香”“焦香”属性与己醛、戊醛相关性较高，与 Lin 等[22]对松子的研究相似。

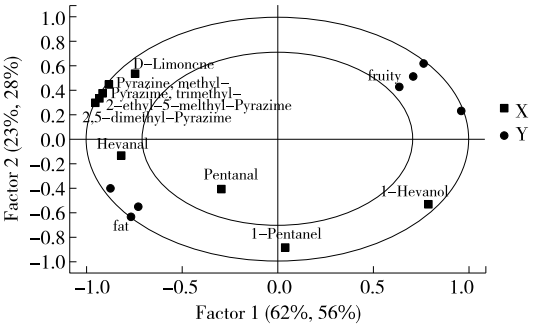


图 6　不同热加工处理下西瓜籽样品的感官属性与主要芳香化合物在 PLSR 上的载荷分布

Figure 6　Sensory properties of four watermelon seed samples and the load distribution of major aromatic compounds on PLSR

3 结论

利用电子鼻和顶空固相微萃取—气相色谱—嗅闻—质谱技术对不同热加工处理的西瓜籽芳香特征和关键芳香化合物进行了分析。结果显示,4 组西瓜籽的挥发性化合物有明显不同,且主成分分析与电子鼻相结合,在西瓜籽样品中显示出良好的鉴别力;相比较而言,微波处理比空气油炸和烘制加工对西瓜籽风味提升更为明显,其中 2,5-二甲基吡嗪、甲基吡嗪和三甲基吡嗪等吡嗪类挥发性化合物为整体风味做出了重大贡献。研究系统分析了不同热加工方式对西瓜籽挥发性成分的变化及特征性香气的影响,表明热加工方式对西瓜籽特征香气影响显著,这对提升西瓜籽产品品质有着重要作用。热加工方式能够促进西瓜籽风味物质的形成,关于其醛类、醇类、吡嗪类等风味物质的代谢途径和影响机制仍有待进一步研究。

参考文献

[1] HE J H, WU X H, YU Z L. Microwave pretreatment of camellia (*Camellia oleifera Abel.*) seeds: Effect on oil flavor [J]. Food Chem, 2021, 364: 130388.

[2] DE CARVALHO J M, DE FIGUEIREDO R W, DE SOUSA P H M, et al. Cashew nut oil: Effect of kernel grade and a microwave preheating extraction step on chemical composition, oxidative stability and bioactivity[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2018, 53(4): 930-937.

[3] BI S, WANG A, LAO F, et al. Effects of frying, roasting and boiling on aroma profiles of adzuki beans (*Vigna angularis*) and potential of adzuki bean and millet flours to improve flavor and sensory characteristics of biscuits[J]. Food Chem, 2021, 339: 127878.

[4] HUA Y, CHEN S X, LI H P, et al. A novel thermal pretreatment method called air frying improves the enzymatic saccharification effect of straw[J]. Sci Total Environ, 2021, 790: 148191.

[5] LIU S, JIANG L Z, LI Y. Research of aqueous enzymatic extraction of watermelon seed Oil of ultrasonic pretreatment assisted [J]. Procedia Engineering, 2011, 15: 4 949-4 955.

[6] QIN D Y, WANG Y L, WU Y T, et al. Optimization of protein extraction from watermelon seeds by liquid-phase pulsed discharge based on energy input for scale-up application [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 152: 112355.

[7] WANG B, ZHANG Q, ZHANG N, et al. Insights into formation, detection and removal of the beany flavor in soybean protein[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 112: 336-347.

[8] CHEN X A, CHEN H Q, XIAO J, et al. Variations of volatile flavour compounds in finger citron (*Citrus medica L. var. sarcodactylis*) pickling process revealed by E-nose, HS-SPME-GC-MS and HS-GC-IMS[J]. Food Res Int, 2020, 138(Pt A): 109717.

[9] RUIZ DEL CASTILLO M L, RODRÍGUEZ-VALENCIANO M, FLORES G, et al. New method based on Solid Phase Microextraction and Multidimensional gas chromatography-mass spectrometry to determine pesticides in strawberry jam[J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 99: 283-290.

[10] APARICIO R, ROCHA S M, DELGADILLO I, et al. Detection of rancid defect in virgin olive oil by the electronic nose[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(3): 853-860.

[11] DOU T X, SHI J F, LI Y, et al. Influence of harvest season on volatile aroma constituents of two banana cultivars by electronic nose and HS-SPME coupled with GC-MS [J]. Scientia Horticulturae, 2020, 265: 109214.

[12] ZHANG K, CHENG J H, HONG Q D, et al. Identification of changes in the volatile compounds of robusta coffee beans during drying based on HS-SPME/GC-MS and E-nose analyses with the aid of chemometrics [J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 161: 113317.

[13] LEMARCQ V, MONTERDE V, TUENTER E, et al. Flavor diversification of dark chocolate produced through microwave roasting of cocoa beans[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 159: 113198.

[14] HONG X Z, WANG J. Detection of adulteration in cherry tomato juices based on electronic nose and tongue: Comparison of different data fusion approaches[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 126: 89-97.

[15] ZHU J C, NIU Y, XIAO Z B. Characterization of the key aroma compounds in Laoshan green teas by application of odour activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O) and comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry (GC×GC-qMS) [J]. Food Chem, 2021, 339: 128136.

[16] WANG Z, WANG Y, ZHU T T, et al. Characterization of the key odorants and their content variation in Niulanshan Baijiu with different storage years using flavor sensory omics analysis[J]. Food Chem, 2022, 376: 131851.

[17] FU M, SHEN X, PENG H, et al. Identification of rancidity markers in roasted sunflower seeds produced from raw materials stored for different periods of time[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 118: 108721.

[18] CHENG Y J, LI G J, WU H J, et al. Flavor deterioration of Mandarin juice during storage by MDGC-MS/O and GC-MS/PFPD[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 159: 113132.

[19] SCALONE G L L, LAMICHHANE P, CUCU T, et al. Influence of free amino acids, oligopeptides and polypeptides on the formation of pyrazines in Maillard model systems[J]. Abstr Pap Am Chem Soc, 2015, 63: 5 364-5 372.

[20] LI C C, HOU L X. Review on volatile flavor components of roasted oilseeds and their products[J]. Grain & Oil Science and Technology, 2019, 1(4): 151-156.

[21] BURDACK-FREITAG A, SCHIEBERLE P. Characterization of the key odorants in raw Italian hazelnuts (*Corylus avellana L. var. Tonda Romana*) and roasted hazelnut paste by means of molecular sensory science[J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(20): 5 057-5 064.

[22] LIN S Y, YANG R W, CHENG S, et al. Moisture absorption and dynamic flavor changes in hydrolysed and freeze-dried pine nut (*Pinus koraiensis*) by-products during storage[J]. Food Res Int, 2018, 103: 243-252.