

HS-SPME-GC-MS-O联用分析不同加工工艺亚麻籽油特征香气成分

于文龙¹, 郝楠¹, 吴凯晋^{1,2}, 桑亚新¹, 宋春丽¹, 王向红^{1,*}

(1.河北农业大学食品科技学院, 河北 保定 071000; 2.山西农业大学食品科学与工程学院, 山西 晋中 030800)

摘要:以河北省张家口地区不同加工工艺的亚麻籽油为研究对象,采用顶空-固相微萃取法对亚麻籽油香气成分进行萃取分离,借助气相色谱-质谱联用技术分别分析热榨亚麻籽油和冷榨亚麻籽油的挥发性物质构成,并结合气相色谱-嗅觉技术对2种不同加工工艺的亚麻籽油关键性香气成分进行分析。检测出热榨亚麻籽油特征性香气成分共16种,包括7种醛类、4种杂环类、3种醇类、1种酸类、1种酯类。冷榨亚麻籽油共鉴定出14种特征性香气成分,包括6种醛类、4种醇类、3种酸类、1种酯类,冷榨亚麻籽油和热榨亚麻籽油共有香气成分7种。2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、(E)-2-己烯醛是热榨亚麻籽油特有香气成分,是其烤香味、油脂味的重要来源;乙酸是冷榨亚麻籽油特有香气成分。

关键词:亚麻籽油;顶空-固相微萃取;热榨;冷榨;香气成分;气相色谱-质谱-嗅觉技术

Analysis of Characteristic Aroma Components of Flaxseed Oils Obtained by Different Processing Techniques by HS-SPME-GC-MS-O

YU Wenlong¹, HAO Nan¹, WU Kaijin^{1,2}, SANG Yaxin¹, SONG Chunli¹, WANG Xianghong^{1,*}

(1. College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071000, China;

2. College of Food Science and Engineering, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030800, China)

Abstract: In this study, volatile compounds from cold-pressed and hot-pressed flaxseed oils produced from flaxseeds grown in Zhangjiakou, Hebei province were separated by headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) and were analyzed by means of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The key aroma components of the flaxseed oils were identified by gas chromatography-olfactometry (GC-O). A total of 16 characteristic aroma components of hot-pressed flaxseed oil were detected, including 7 aldehydes, 4 heterocyclic compounds, 3 alcohols, one acid and one ester. A total of 14 characteristic aroma components were identified from cold-pressed flaxseed oil, including 6 aldehydes, 4 alcohols, 3 acids and 1 ester. Seven aroma components were found to be present in both the cold-pressed and hot-pressed oils. 2,5-Dimethylpyrazine, 2,3,5-trimethylpyrazine and (E)-2-hexenoaldehyde were the unique aroma components of hot-pressed flaxseed oil as important contributors to the roasted and greasy aroma. Acetic acid was the unique aroma component of cold pressed flaxseed oil.

Keywords: flaxseed oil; headspace solid-phase micro-extraction; hot-pressed oil; cold-pressed oil; aroma components; gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181009-073

中图分类号: TS22

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2019)18-0266-07

引文格式:

于文龙, 郝楠, 吴凯晋, 等. HS-SPME-GC-MS-O联用分析不同加工工艺亚麻籽油特征香气成分[J]. 食品科学, 2019, 40(18): 266-272. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181009-073. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2018-10-09

基金项目: 河北省科技计划项目(16227109D); 河北省重点研发计划项目(18227139D)

第一作者简介: 于文龙(1992—)(ORCID: 0000-0003-1231-7294), 男, 博士, 研究方向为食品分析。

E-mail: yuwenlong0810@163.com

*通信作者简介: 王向红(1973—)(ORCID: 0000-0002-0833-334X), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品分析。

E-mail: wangshipin2017@163.com

YU Wenlong, HAO Nan, WU Kaijin, et al. Analysis of characteristic aroma components of flaxseed oils obtained by different processing techniques by HS-SPME-GC-MS-O[J]. Food Science, 2019, 40(18): 266-272. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx.1002-6630-20181009-073. <http://www.spkx.net.cn>

亚麻又称胡麻 (*Linum usitatissimum* L.)，属于亚麻科、亚麻属的1 a生草本植物。亚麻籽主要由种皮、胚乳和子叶三部分组成，颜色分为棕色和黄色，全籽平均含油量约为30%~40%^[1]。由于亚麻籽油中 α -亚麻酸占总脂肪酸含量的50%左右，故亚麻籽是 α -亚麻酸含量最高的油料作物之一^[2]。

亚麻籽油是从亚麻籽中通过不同加工工艺方法提取获得，具有许多重要的生理和药理功能，如抗炎、降胆固醇、抗癌、调节血脂、增强视神经功能、预防某些皮肤病^[3]。另有研究表明亚麻籽油对心血管疾病、前列腺癌、直肠癌等具有较好抑制作用，并在辅助治疗肾炎^[4]、糖尿病等疾病方面也有较为显著的效果^[5-7]。现有的亚麻籽油多采用机械压榨法，其中热榨法需将原料翻炒再进行机械压榨，出油率高且香气浓郁；冷榨法是在自然条件下直接进行挤压制油，此方法可以最大程度地避免亚麻籽油天然营养成分受到破坏，但香气略淡、出油率较低。

挥发性香气物质是评价植物油质量的重要指标，对植物油整体香气起着相当重要的作用。当前，植物油中已知的挥发性香气物质主要有醇类、醛类、酸类、呋喃类、吡嗪类、噻唑类、吡咯类等^[8-11]。Dierkes等^[12]持续对95个不同品质的橄榄油的香气物质^[13]进行系统分析，共得到21种主要的香气成分，其(Z)-3-己烯醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-3-己烯酯和(Z)-3-己烯醇的含量与橄榄油品质成正相关性。Zhong Haiyan等^[14]用气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 结合多元统计分析得到了能够区分阿根廷橄榄油品种主要挥发性物质的方法。张文斌^[15]采用顶空固相微萃取 (headspace solid-phase micro-extraction, HS-SPME) 结合GC-MS分析测定了茶油的香气成分，结果表明主要有9种饱和醛类物质组成。龙奇志等^[16]利用SPME-GC-MS分析油茶籽油的香气成分，共检测到37种物质。Campo等^[17]用气相色谱-嗅闻 (gas chromatography-olfactometry, GC-O) 方法检测分析了4种10 a陈马德拉酒和3种3 a陈马德拉酒的风味成分。Moon等^[18]采用SPME法提取仿真牛肉、煮牛肉和烤牛肉的风味成分，然后用GC-O-MS进行对比分析，结果从仿真牛肉中测出49种风味成分。

近年来，对亚麻籽的研究大多集中于其制油工艺及其功能性验证方面，有关亚麻油热榨和冷榨香气分析鉴别的相关研究较少。本研究拟采用HS-SPME法分别对热榨和冷榨2种不同加工工艺的亚麻籽油的挥发性成分进行

萃取，以GC-O结合GC-MS技术对亚麻籽油的挥发性成分进行分离鉴定，内标法定量分析，对各个挥发性成分的总数量和总峰面积、各类物质成分以及呈味强弱进行分析比较，从而确定热榨亚麻籽油和冷榨亚麻籽油的关键性香气成分，为亚麻籽油品质以及香气成分分析提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

亚麻籽，购自河北省张家口张北县小二台乡，2017年9月收获，为黄色种皮亚麻籽。

正己烷 (色谱纯) 天津市福晨化学试剂厂；三氯甲烷 (分析纯) 保定万科生物技术有限公司；甲醇、环己醇、C₆~C₂₃正构烷烃 (均为色谱纯) 上海化学试剂公司；异丙醇 (分析纯) 天津市天力化学试剂有限公司；邻苯二甲酸氢钾 (分析纯) 国药集团化学试剂有限公司。

7890A-5975C GC-MS联用仪、HP-INNOWax色谱柱 (60 m×0.25 mm, 0.25 μ m) 美国Agilent公司；ODP3嗅闻仪 德国Gerstel公司；50/30 μ m二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS) 萃取纤维头、固相微萃取手柄、固相微萃取转换器 美国Supelco公司。

1.2 方法

1.2.1 亚麻籽油样品的制备

冷榨亚麻籽油：将除去杂质，分拣好的2 kg亚麻籽在室温条件直接进入液压榨油机进行压榨制油，制得的油样经离心，过滤后放入100 mL棕色玻璃瓶中，置于4 $^{\circ}$ C冰箱，冷藏备用。

热榨亚麻籽油：热榨亚麻籽油采用可控温的家用螺杆榨油机制备。将经过预处理的亚麻籽放入预先设定好温度的烘箱中烘干，根据实验条件，每次取出部分亚麻籽，平铺在不锈钢托盘上，在160 $^{\circ}$ C烘烤30 min，取出后放入提前预热好的螺旋榨油机榨油，然后将热榨亚麻籽油离心去除沉淀，装入100 mL棕色玻璃瓶中，置于4 $^{\circ}$ C冰箱，冷藏备用。

1.2.2 冷榨和热榨工艺亚麻籽油特征香气成分分析

1.2.2.1 亚麻籽油香气物质的萃取

对SPME条件进行优化，最佳萃取条件为：萃取温度60 $^{\circ}$ C，萃取时间70 min，解吸时间5 min。对冷榨亚

麻籽油样品和热榨亚麻籽油样品分别进行萃取,对4种常用的SPME涂层萃取头(100 μm PDMS、85 μm PA、65 μm PDMS/DVB、50/30 μm DVB/CAR/PDMS)的萃取性能进行比较研究,结果表明涂有50/30 μm DVB/CAR/PDMS的萃取头较适用于亚麻籽油香气的萃取分析,所以将涂有50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头插入GC进样口进行分析,同时开启采集程序。

1.2.2.2 SPME-GC-MS分析条件

萃取头老化:将不同萃取头于250 $^{\circ}\text{C}$ 老化80 min,以去除杂质,直至无干扰杂峰出现。

GC条件:选用DB-WAX石英毛细管柱(60 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);载气为氦气,流速0.8 mL/min,进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:40 $^{\circ}\text{C}$ 保留3 min,再以6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到120 $^{\circ}\text{C}$,然后10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到230 $^{\circ}\text{C}$,保留8 min。

MS条件:电子电离源;离子源温度200 $^{\circ}\text{C}$;灯丝发射电流200 μA ;电子能量70 eV;接口温度250 $^{\circ}\text{C}$;质量扫描范围33~373 u。

GC-O条件:HP-INNOWax色谱柱(60 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);流量1.45 mL/min;输出温度250 $^{\circ}\text{C}$;出口温度200 $^{\circ}\text{C}$ 。

GC-O分析:由10名研究生(5男5女,年龄范围在20~40岁之间)提前培训,首先对10人进行闻香培训,掌握操作技能和油类香气专业词汇描述能力后,进行GC-O分析。香气强弱分别用5个等级表示,范围从0~4分别为无、微弱、中等、较强、最强。嗅闻过程中记录以下指标:保留时间、强度值和呈味描述。每人对单个样品重复2次,如有任何一人对某香气化合物2次描述强度值均为0,则认为该物质强度值为0。若无均为0情况,则最终强度值取3次平均值。

1.2.2.3 定性分析

检出成分与标准品质谱(NIST.14质谱库)进行比对分析。在相同色谱条件下,以 $\text{C}_6\sim\text{C}_{23}$ 正构烷烃混合物为标准,对其进行GC-MS分析,参照魏长庆^[19]的方法计算待测化合物的保留指数,并通过质谱数据库检索结果或查阅文献与之进行比较定性。

1.2.2.4 定量分析

采用内标法对香气成分进行分析,取内标物环己醇5 μL 加入到5 g油样中进行定量分析,实验中鉴定分析的挥发性物质含量并非绝对浓度,而是相对于内标物的相对含量,为半定量分析。计算公式如下:

$$\text{挥发性物质含量} = \frac{\text{挥发性化合物峰面积}}{\text{内标物峰面积}} \times \text{内标物浓度}$$

1.2.2.5 亚麻籽油特征香气成分的确定

根据GC-O鉴定结果以及定量分析数据,并结合查阅相关化合物的阈值初步对亚麻籽油特征香气进行确定。

2 结果与分析

2.1 HS-SPME-GC-MS测定亚麻籽油香气成分

根据条件优化好的SPME方法,对热榨和冷榨亚麻籽油的挥发性香气进行GC-MS分析测定,如图1所示,色谱图峰形较尖较窄,说明该条件对挥发性成分萃取效果较好。

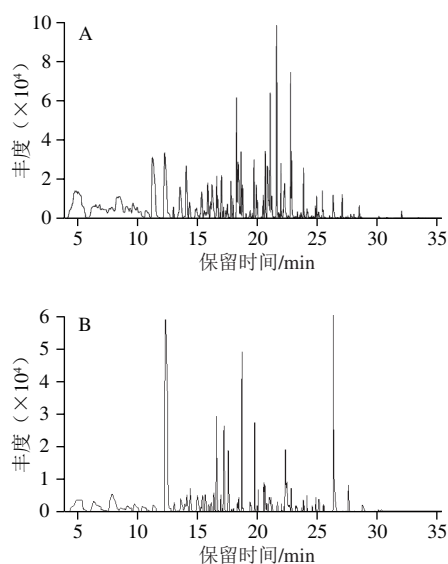


图1 GC-MS测定热榨(A)和冷榨(B)亚麻籽油挥发性成分色谱图
Fig. 1 GC-MS chromatograms of volatile components in hot-pressed (A) and cold-pressed (B) flaxseed oils

2.2 亚麻籽油关键性挥发性成分分析

2.2.1 不亚麻籽油挥发性香气成分的定性定量分析

由表1可以看出,通过GC-MS共鉴定出热榨亚麻籽油和冷榨亚麻籽油挥发性成分49种,主要包括14种醛类物质,9种醇类物质,4种酸类物质,3种酯类物质,3种酮类物质,8种杂环类物质,以及8种其他类物质。其中热榨亚麻籽油42种,冷榨亚麻籽油27种,共有成分20种,从挥发性香气成分含量看,热榨亚麻籽油明显高于冷榨亚麻籽油。杨金娥等^[20]对亚麻籽油的挥发性成分分析结果为51种,其中冷榨亚麻籽油挥发性成分仅为19种,少于本实验结果,这可能与实验原料的产地不同相关,同时由图2可以看出,2种加工工艺亚麻籽油主要挥发性化合物种类有一定差异,热榨亚麻籽油挥发性成分主要是醛类、酸类和杂环类,热榨亚麻籽油各类别挥发性物质的含量大小为醛类>酸类>杂环类>醇类>酯类>酮类;冷榨亚麻籽油挥发性成分主要是醛类、酸类和醇类,冷榨亚麻籽油各类别挥发性物质的含量大小为醛类>酸类>醇类>杂环类>酯类>酮类,由此可以说明,加工工艺的不同对亚麻籽油中挥发性物质的组成及物质含量均有一定影响。

表1 热榨和冷榨亚麻籽油挥发性物质组成及含量
Table 1 Contents of volatile substances identified in hot-pressed and cold-pressed flaxseed oil samples

编号	化合物名称	匹配度	鉴定方式	含量/（ $\mu\text{g/g}$ ）	
				热榨	冷榨
醛类					
1	己醛	83	A, B	4.56	4.50
2	(E)-2-己烯醛	89	A, B	1.59	—
3	(E)-2-庚烯醛	80	A	0.87	—
4	正辛醛	90	A, B	1.81	2.65
5	(E,E)-2,4-己二烯醛	93	A	0.65	—
6	(E,E)-2,4-庚二烯醛	88	A, B	2.44	0.77
7	5-甲基呋喃醛	80	A	0.09	—
8	壬醛	80	A, B	2.78	3.24
9	(E)-2-癸烯醛	81	A	0.13	1.73
10	(E)-2-戊烯醛	85	A, B	0.92	—
11	(E)-2-辛烯醛	92	A	0.92	—
12	(E)-2,4-癸烯醛	90	A	0.13	—
13	(E)-2-丁烯醛	88	A, B	1.05	—
14	2-十一烯醛	90	A	0.21	—
醇类					
15	桉叶油醇	85	A	—	0.49
16	正己醇	88	A, B	0.82	1.89
17	1-辛烯-3-醇	90	A	0.45	0.28
18	1-戊醇	92	A, B	0.39	0.16
19	庚醇	96	A	0.32	0.42
20	芳樟醇	83	A	—	0.13
21	1-壬醇	83	A	—	0.14
22	苯乙醇	95	A	0.31	—
23	2-丁醇	81	A, B	—	0.35
酸类					
24	乙酸	91	A, B	—	0.13
25	己酸	85	A	5.87	8.39
26	正戊酸	88	A, B	0.38	0.59
27	辛酸	84	A	0.82	1.27
酯类					
28	γ -己内酯	90	A	0.38	0.27
29	甲酸辛酯	87	A	1.08	—
30	异硫氰酸烯丙酯	88	A	0.07	—
酮类					
31	2-辛酮	95	A, B	0.16	—
32	(3E,5E)-3,5-辛二烯-2-酮	93	A	0.37	—
33	3,5-辛二烯-2-酮	92	A	0.37	0.17
杂环类					
34	2-乙基呋喃	90	A	0.39	0.48
35	2-正戊基呋喃	90	A	0.98	0.40
36	2-甲基吡嗪	95	A, B	0.09	—
37	2,5-二甲基吡嗪	95	A, B	1.55	—
38	2,3,5-三甲基吡嗪	88	A	0.49	—
39	吡嗪,3-乙基-2,5-二甲基	82	A	0.79	—
40	2,5-二氢呋喃	85	A	0.40	—
41	萘	88	A	0.20	0.25
其他					
42	右旋萜二烯	89	A, B	0.36	1.21
43	环己烯,1-丁基	90	A	—	0.31
44	二甲基亚	92	A, B	0.35	0.40
45	乙基环己烷	95	A, B	—	0.25
46	环己-3-烯-1-甲酰氯	90	A	1.08	—
47	3-甲基二环[4.1.0]庚烷	88	A	0.20	—
48	β -蒎烯	80	A, B	0.20	0.48
49	环庚烷	80	A, B	0.26	—

注: A.通过与MS数据库一致分析鉴别; B.通过与文献保留指数一致分析鉴别^[21-25]; —.未检出或无数据, 下同。

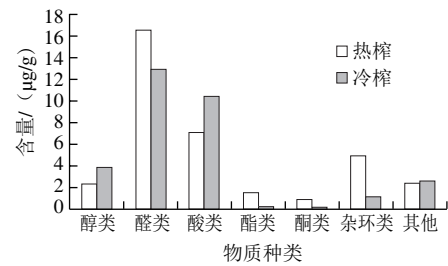


图2 不同制备工艺亚麻籽油挥发性成分种类及含量

Fig. 2 Types and levels of volatile components from hot-pressed and cold-pressed flaxseed oil samples

2.2.2 醛类物质

大部分醛类挥发性物质的风味阈值相对较低, 因此醛类挥发性物质对亚麻籽油整体香气的贡献相对较大。不饱和醛类物质是亚麻籽油香气成分的主要组成部分, 并且多数呈现较强的不同香气, 如油脂味、甜香味、青草味、花香味及香茅味等, 在2种不同加工工艺的亚麻籽油样品中, 醛类挥发性物质拥有的挥发性物质种类以及含量最多, 在鉴定出的热榨亚麻籽油挥发性成分中, 醛类物质共14种, 以环己醇为内标定量求得总含量为16.56 $\mu\text{g/g}$, 占热榨亚麻籽油总挥发性成分的46.39%, 含量较高醛类有己醛、壬醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、正辛醛、(E)-2-己烯醛、(E)-2-丁烯醛, 其中己醛含量为4.56 $\mu\text{g/g}$, 占热榨亚麻籽油醛类挥发性物质总含量的27.53%, 己醛呈现油脂香、青草香, 对热榨亚麻籽油香气成分有突出贡献^[26]。壬醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、正辛醛、(E)-2-己烯醛、(E)-2-丁烯醛含量分别为2.78、2.44、1.81、1.59、1.05 $\mu\text{g/g}$, 辛醛和壬醛均呈现清香的气味^[26], 冷榨亚麻籽油共包含醛类物质5种, 占冷榨亚麻籽油总挥发性成分的41.13%, 种类上较热榨亚麻籽油少, 可能与加工艺及加工方式有一定的关系, 其中主要是己醛、壬醛、正辛醛和(E)-2-癸烯醛, 其含量分别为4.50、3.24、2.65、1.73 $\mu\text{g/g}$ 。

2.2.3 醇类物质

由表1可以看出, 热榨和冷榨工艺制得的亚麻籽油样品共鉴定出醇类物质9种, 由表2和图1B可看出冷榨亚麻籽油醇类物质含量和数量均高于热榨亚麻籽油, 热榨亚麻籽油中共检测到5种醇类物质, 有正己醇、1-辛烯-3-醇、1-戊醇、庚醇、苯乙醇, 含量分别为0.82、0.45、0.39、0.32 $\mu\text{g/g}$ 和0.31 $\mu\text{g/g}$, 总含量为2.29 $\mu\text{g/g}$, 占热榨亚麻籽油总挥发性成分的6.43%。冷榨亚麻籽油中共检测到醇类物质8种, 主要是桉叶油醇、正己醇、1-辛烯-3-醇、1-戊醇、庚醇、芳樟醇、1-壬醇, 2-丁醇其含量分别为0.49、1.89、0.28、0.16、0.42、0.13、0.14、0.35 $\mu\text{g/g}$, 总含量为3.86 $\mu\text{g/g}$, 占冷榨亚麻籽油总挥发性成分的12.32%, 冷榨亚麻籽油中正己醇含量较高, 并且是2种加工工艺共有成分, 另外, 2种加工工艺亚麻籽油

共有的醇类物质还有1-辛烯-3-醇、1-戊醇、庚醇。经对比分析发现：热榨工艺得到的亚麻籽油其醇类物质占总挥发性物质总含量的比例明显减少。醇类物质主要呈现清香、清淡、甜香、醇香、酒香、果香等，这说明热榨工艺对醇类挥发性有一定破坏作用。

2.2.4 酸类物质

由表1可以看出，2种加工工艺的亚麻籽油中共检测到4种酸类物质，其中热榨亚麻籽油共检测出3种酸类物质，分别是己酸、正戊酸和辛酸，其含量分别为5.87、0.38、0.82 $\mu\text{g/g}$ ，总含量为7.07 $\mu\text{g/g}$ 。冷榨亚麻籽油的酸类物质共检测出4种，分别为乙酸（0.13 $\mu\text{g/g}$ ）、己酸（8.39 $\mu\text{g/g}$ ）、正戊酸（0.59 $\mu\text{g/g}$ ）和辛酸（1.27 $\mu\text{g/g}$ ），由于高温烘烤导致挥发性酸类物质减少，所以热榨亚麻籽油中的酸类物质含量低于冷榨亚麻籽油；同时2种加工工艺的亚麻籽油都含有己酸，且含量均较高。己酸主要是脂氧合酶路径中的酶解反应产生^[27]。己酸具有干酪，油脂腥味，且在冷榨亚麻籽油中含量较高，可能对亚麻籽油青腥味有一定影响。

2.2.5 酯类物质

由表1可以看出，亚麻籽油的挥发性成分中共检测出3种酯类物质，其中热榨亚麻籽油含有3种，分别为 γ -己内酯、甲酸辛酯、异硫氰酸烯丙酯，其含量分别为0.38、1.08、0.07 $\mu\text{g/g}$ 。 γ -己内酯为2种加工工艺亚麻籽油样品的共有挥发性成分，呈现牛奶、奶油香气。 γ -己内酯在亚麻籽油香气中含量低但却有明显的甜味^[28]。大多数的酯类化合物都有甜味、焦糖香特征香气^[29]。

2.2.6 酮类物质

由表1可以看出，2种工艺制得的亚麻籽油共鉴定出3种酮类物质，其中热榨亚麻籽油共3种，分别为2-辛酮、3,5-辛二烯-2-酮和(3E,5E)-3,5-辛二烯-2-酮，总含量为0.90 $\mu\text{g/g}$ ，3,5-辛二烯-2-酮为热榨亚麻籽油和冷榨亚麻籽油共有的挥发性成分，其含量分别为0.37 $\mu\text{g/g}$ 和0.17 $\mu\text{g/g}$ 。

2.2.7 杂环类物质

杂环类物质主要包括吡嗪、呋喃、吡咯等，对热榨亚麻籽油的香气有着重要的贡献，是美拉德反应的产物。由表1可以看出，在热榨亚麻籽油中，本实验共检测出杂环类化合物8种，总含量为4.89 $\mu\text{g/g}$ ，占挥发性物质总含量的13.74%，这些物质的感觉阈值都较低，对热榨亚麻籽油风味的形成有很大贡献，构成了热榨亚麻籽油特有的青香味、烤香味、焦糊味和金属味，吡嗪类化合物通常与坚果香味、焙烤香味显著相关，由美拉德反应生成，在炒花生、红辣椒油等食品中有报道^[30-34]。由表1对比可以明显看出，冷榨亚麻籽油中杂环类化合物含量及种类都较少，为2-乙基呋喃、2-正戊基呋喃和萘，其含量分别为0.48、0.40、0.25 $\mu\text{g/g}$ ，占挥发性物质总含量的3.62%，对比分析可得，杂环类物质的生成与加工工艺有

关，是热榨亚麻籽油的主要香气成分，并赋予热榨亚麻籽油以浓厚的烤香味。

2.3 GC-O法结合GC-MS鉴定亚麻籽油的特征风味物质

表2 热榨和冷榨亚麻籽油风味物质GC-O分析结果
Table 2 GC-O analysis results of flavor compounds in hot-pressed and cold-pressed flaxseed oils

编号	化合物	气味描述	风味强度	
			热榨 亚麻籽油	冷榨 亚麻籽油
1	己醛	青香，叶香	3	3
2	庚醛	杏仁	—	3
3	2-正戊基呋喃	炒籽，谷香	3	—
4	1-戊醇	酒香，果香	—	4
5	正辛醛	香草，柠檬	4	4
6	2,5-二甲基吡嗪	炒籽，烤香	4	—
7	正己醇	青香，果香	4	4
8	1-辛烯-3-醇	蘑菇香	3	—
9	壬醛	青香	4	4
10	2,3,5-三甲基吡嗪	炒籽，坚果	4	—
11	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	炒籽，薯片	4	—
12	(E)-2-丁烯醛	青草，油脂	3	—
13	(E)-2-己烯醛	青香，油脂	3	—
14	(E,E)-2,4-庚二烯醛	青腥，油脂	3	4
15	(E)-2-癸烯醛	脂肪，蘑菇	4	—
16	(E)-2-辛烯醛	青香，油脂	—	2
17	γ -己内酯	牛奶，甜味	3	3
18	苯乙醇	果香，花香	4	—
19	乙酸	酸味，辛辣	—	4
20	己酸	干酪，油脂	3	3
21	辛酸	酸，干酪	—	2
22	庚醇	清新，辛辣	—	4
23	1-壬醇	青香，果香	—	4

为进一步确定亚麻籽油的特征风味物质，采用GC-O与GC-MS联用的方法对热榨亚麻籽油和冷榨亚麻籽油的特征风味物质进行鉴定，结果见表2。2种加工工艺的亚麻籽油样品共鉴定出23种化合物具有明显的感官特征，共包含9种醛类物质，6种醇类物质，4种杂环类物质，3种酸类物质，1种酯类物质。热榨亚麻籽油共有16种挥发性成分表现出较强的风味特征。其中，醛类物质7种，这些醛类物质基本呈现青香、油脂香味。4种杂环类物质，其香气强度值均为4，且这些杂环类物质阈值较低，说明对热榨亚麻油关键香气有较大的贡献值，这些杂环类物质多是油脂加热过程中美拉德反应的产物，呈现炒香味，坚果香味。醇类物质共3种，这些醇类物质分别呈现青香、叶香、蘑菇香、花果香^[35]，赋予热榨亚麻籽油令人愉悦的味感。1种酯类物质和1种酸类物质， γ -己内酯表现出牛奶的甜香味，己酸则呈现干酪，油脂气味。冷榨亚麻籽油共鉴定出14种特征性成分，其中包含6种醛类物质，同样呈现青草香味。醇类物质共4种，其香气强度均为4，醇类物质对冷榨亚麻籽油特征香气成分贡献较大。3种酸类物质呈现出乳酪酸味、辛辣味，赋予冷

榨亚麻籽油特征香气,可能与冷榨亚麻籽油特有的辣味有关,冷榨亚麻籽油同样也含有具有奶香味的 γ -己内酯。同时,由表2可以分析得出,己醛、正辛醛、壬醛、正己醇、(E,E)-2,4-庚二烯醛、 γ -己内酯、己酸为冷榨亚麻籽油和热榨亚麻籽油所共有的香气成分。

表3 热榨和冷榨亚麻籽油风味物质的OAV
Table 3 OAVs of flavor compounds in hot-pressed and cold-pressed flaxseed oils

编号	化合物	含量/ ($\mu\text{g/g}$)		阈值 ^[36] ($\mu\text{g/kg}$)	OAV	
		热榨	冷榨		热榨	冷榨
1	己醛	4.56	4.50	4.50	1 013.33	1 000
2	2-正戊基呋喃	0.98	0.40	6	163.33	66.67
3	1-戊醇	0.39	0.16	4 000	0.10	0.04
4	正辛醛	1.81	2.65	0.70	2 585.71	3 785.71
5	2,5-二甲基吡嗪	1.55	—	800	1.94	—
6	正己醇	0.82	1.86	250	3.28	7.44
7	1-辛烯-3-醇	0.45	0.28	1	450	280
8	壬醛	2.78	3.24	1	2 780	3 240
9	2,3,5-三甲基吡嗪	0.49	—	400	1.23	—
10	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	0.79	—	115 000	0.01	—
11	(E)-2-己烯醛	1.59	—	17	93.53	—
12	γ -己内酯	0.38	0.27	1 600	0.24	0.17
13	乙酸	—	0.13	15	—	8.67
14	己酸	5.87	8.39	3 000	1.96	2.80
15	辛酸	0.82	1.27	3 000	0.27	0.42

为进一步在呈味物质基础上探究其特征香气成分,查阅相关文献,结合已有文献报道化合物的阈值计算气味活度值(odor active value, OAV)。OAV大于1的物质确定为对亚麻籽油香气成分有较大贡献的成分。由表3可知,共鉴定出11种对整体香气具有贡献的香气成分,其中热榨亚麻籽油特征香气成分共10种,赋予热榨亚麻籽油以青草香、烤香、油脂香,分别为己醛、2-正戊基呋喃、正辛醛、2,5-二甲基吡嗪、正己醇、1-辛烯-3-醇、壬醛、2,3,5-三甲基吡嗪、(E)-2-己烯醛、己酸。OAV大于1 000的成分有3种,分别为壬醛、正辛醛、己醛,呈现青草、香草、叶香;OAV在10~1 000的有3种,分别为1-辛烯-3-醇、2-正戊基呋喃、(E)-2-己烯醛;OAV在1~10之间的有2,5-二甲基吡嗪、正己醇、2,3,5-三甲基吡嗪、己酸。冷榨亚麻籽油共鉴定出8种对整体风味有一定贡献的香气成分,分别为己醛、2-正戊基呋喃、正辛醛、正己醇、1-辛烯-3-醇、壬醛、乙酸、己酸,赋予冷榨亚麻籽油青腥和草香。OAV大于1 000的成分有3种,分别为正辛醛、壬醛、己醛,同样是赋予青腥、香草味和叶香;OAV在10~1 000的有2种,分别为2-正戊基呋喃和1-辛烯-3-醇;OAV在1~10的为正己醇、乙酸、己酸;其余香气成分的OAV均低于1。一般将OAV大于1的物质视作对样品的呈香有贡献,OAV大于10则是重要香气组分^[36-37],热榨和冷榨亚麻籽油共同含有香气成分共7种,分别为己醛、2-正戊基呋喃、正辛醛、正己醇、

1-辛烯-3-醇、壬醛、己酸。正辛醛、壬醛、己醛表现出突出的贡献,另外,2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、(E)-2-己烯醛,热榨亚麻籽油特有的香气成分,是热榨亚麻籽油烤香味,油脂味的重要来源。乙酸则是冷榨亚麻籽油所特有的香气成分,赋予其酸味,辛辣味。

3 结 论

本研究通过HS-SPME-GC-MS-O联用分析不同加工工艺亚麻籽油的特征香气成分,共鉴定出49种亚麻籽油挥发性香气成分,且峰形较好,较适合对亚麻籽油香气成分的萃取。利用GC-MS结合GC-O对冷榨亚麻籽油和热榨亚麻籽油挥发性香气成分进行定性定量分析,并进行嗅闻检测,共鉴定出23种化合物具有明显的特征风味,共包含9种醛类物质,6种醇类物质,4种杂环类物质,3种酸类物质,1种酯类物质,其中冷榨亚麻籽油和热榨亚麻籽油所共有的香气成分共7种,分别为己醛、正辛醛、壬醛、正己醇、(E,E)-2,4-庚二烯醛、 γ -己内酯、己酸。热榨亚麻籽油具有特征性风味挥发性物质共16种,其中醛类物质以及杂环类物质分别赋予热榨亚麻籽油青草香、油脂香、坚果香、烤香,构成其主要特征风味。冷榨亚麻籽油共鉴定出14种特征性成分,醛类物质同样呈现青草香味。醇类物质香气强度均为4,醇类物质对冷榨亚麻籽油特征香气成分贡献较大。3种酸类物质,呈现出乳酸酸味,辛辣味。

参考文献:

- [1] 胡鑫尧. 亚麻种子及麻屑的综合利用[J]. 中国麻业科学, 2003, 25(5): 235-238. DOI:10.3969/j.issn.1671-3532.2003.05.006.
- [2] 司秉坤, 赵余庆. α -亚麻酸药理作用和提取分离技术研究进展[J]. 中草药, 2005, 36(7): 1113-1114. DOI:10.3321/j.issn:0253-2670.2005.07.060.
- [3] PAVLOV A, PAYNEL F, RIHOUEY C, et al. Variability of seed traits and properties of soluble mucilages in lines of the flax genetic collection of Vavilov Institute[J]. Plant Physiology & Biochemistry, 2014, 80: 348-361. DOI:10.1016/j.plaphy.2014.04.020.
- [4] 赵德宝, 戴志刚, 杨学, 等. 亚麻木酚素合成及相关基因的研究进展[J]. 农业科技通讯, 2015(7): 242-245. DOI:10.3969/j.issn.1000-6400.2015.07.091.
- [5] TEH S S, BIRCH J. Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils[J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2013, 30(1): 26-31. DOI:10.1016/j.jfca.2013.01.004.
- [6] MRIDULA D, SINGH K K, BARNWAL P. Development of omega-3 rich energy bar with flaxseed[J]. Journal of Food Science & Technology, 2013, 50(5): 950-957. DOI:10.1007/s13197-011-0425-x.
- [7] LOWCOCK E C, COTTERCHIO M, BOUCHER B A. Consumption of flaxseed, a rich source of lignans, is associated with reduced breast cancer risk[J]. Cancer Causes & Control, 2013, 24(4): 813-816. DOI:10.1007/s10552-013-0155-7.

- [8] ANGEROSA F, MOSTALLINO R, BASTI C, et al. Virgin olive oil differentiation in relation to extraction methodologies[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2000, 80(15): 2190-2195. DOI:10.1002/1097-0010(200012)80:15<2190::aid-jsfa770>3.0.co;2-o.
- [9] 王妍, 张国彬, 王立新. 胡麻油掺假的快速检验法[J]. 食品研究与开发, 2003, 24(2): 93-94. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2003.02.041.
- [10] 胡晓军. 降脂植物油-胡麻油的研究进展[J]. 西部粮油科技, 2001, 26(4): 17-18. DOI:10.3969/j.issn.1007-6395.2001.04.007.
- [11] 刘秀芳, 刘桂珠. SOD富硒枸杞对烹调胡麻油烟冷凝物致突变的拮抗作用[J]. 宁夏医科大学学报, 2001, 23(2): 84-85. DOI:10.3969/j.issn.1674-6309.2001.02.003.
- [12] DIERKES G, BONGARTZ A, GUTH H, et al. Quality evaluation of olive oil by statistical analysis of multicomponent stable isotope dilution assay data of aroma active compounds[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2012, 60(1): 394-401. DOI:10.1021/jf203406s.
- [13] 周琦, 张敏, 贾满, 等. 油菜籽微波过程对油中焙烤风味形成的影响[J]. 中国油脂, 2018, 43(12): 42-47. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2018.12.009.
- [14] ZHONG H Y, DRJR B, BISHOP A G, et al. Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils[J]. Food Chemistry, 2007, 99(4): 1544-1551. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.12.039.
- [15] 张文斌. 亚麻木酚素的提取纯化与生物活性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007. DOI:10.7666/d.y1195875.
- [16] 龙奇志, 黄永辉, 钟海雁, 等. 茶油挥发性成分的固相微萃取-气相色谱-质谱分析[J]. 中国食品学报, 2009, 9(3): 187-194. DOI:10.3969/j.issn.1009-7848.2009.03.031.
- [17] CAMPO E, FERREIRA V, ESCUDERO A, et al. Quantitative gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of four Madeira wines[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 563(1): 180-187. DOI:10.1016/j.aca.2005.10.035.
- [18] MOON S Y, CLIFF M A, LICHAN C Y. Odour-active components of simulated beef flavour analysed by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry and -olfactometry[J]. Food Research International, 2006, 39(3): 294-308. DOI:10.1016/j.foodres.2005.08.002.
- [19] 魏长庆. 新疆胡麻油特征香气成分鉴别及其产生机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [20] 杨金娥, 黄庆德, 周琪, 等. 冷榨和热榨亚麻籽油挥发性成分比较[J]. 中国油料作物学报, 2013, 35(3): 321-325. DOI:10.7505/j.issn.1007-9084.2013.03.016.
- [21] YANG Z, REN H Q, JIANG Z H. Discrimination of wood biological decay by NIR and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA)[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(41): 793-796. DOI:10.1016/S1872-2040(08)60061-4.
- [22] 唐军, 廖享, 童红, 等. 基于气质与PLS-DA对新疆薰衣草精油判别分析[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(6): 701-704. DOI:10.11719/com.app.chem.20140613.
- [23] RUTHS M V, VILLEGAS B, AKKERMANS W, et al. Prediction of the identity of fats and oils by their fatty acid, triacylglycerol and volatile compositions using PLS-DA[J]. Food Chemistry, 2010, 118(4): 948-955. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.10.047.
- [24] ZHANG Z S. Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(1): 192-198. DOI:10.1016/j.seppur.2008.01.014.
- [25] ZHENG Y L, WIESENBERN D P, TOSTENSON K, et al. Screw pressing of whole and dehulled flaxseed for organic oil[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2003, 80(10): 1039-1043. DOI:10.1007/s1174.
- [26] 王明, 李铁志, 雷激. 杀菌方式对熟肉制品品质的影响[J]. 食品工业, 2016, 37(2): 54-58.
- [27] 王丽霞, 盛希茜, 吴峰华, 等. 浙江山核桃油脂香气萃取条件优化及组分分析[J]. 食品与机械, 2010, 26(1): 38-41.
- [28] 方昭西, 刘新旗, 刘国琴, 等. 芝麻油香气成分HS-SPME萃取检测参数优化研究[C]//2014功能性油脂国际研讨会. 2014.
- [29] 林琅. 不同来源油茶籽油香气品质分析研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2016.
- [30] 周亚东, 李明. 世界油用亚麻生产发展回顾与展望[J]. 中国农学通报, 2010, 26(9): 151-155.
- [31] SONG S, ZHANG X, HAYAT K, et al. Contribution of beef base to aroma characteristics of beeflike process flavour assessed by descriptive sensory analysis and gas chromatography olfactometry and partial least squares regression[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(49): 7788-7799. DOI:10.1016/j.chroma.2010.10.046.
- [32] 江航, 王锡昌. 顶空固相微萃取与GC-MS联用的鱼露挥发性风味成分分析[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(23): 9838-9841. DOI:10.3969/j.issn.0517-6611.2008.23.012.
- [33] 狄济乐. 亚麻籽作为一种功能食品来源的研究[J]. 中国油脂, 2002, 27(4): 55-57. DOI:10.3321/j.issn:1003-7969.2002.04.020.
- [34] 吴素萍. 亚麻籽中 α -亚麻酸的保健功能及提取技术[J]. 中国酿造, 2010, 29(2): 7-11. DOI:10.3969/j.issn.0254-5071.2010.02.003.
- [35] 卢静茹, 林向阳, 张如, 等. HS-SPME-GC-MS联用分析美国巴旦木香气成分[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 120-125. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201502023.
- [36] 夏亚男. 红枣白兰地香气成分及影响因素研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2014.
- [37] 齐晓茹, 侯丽娟, 师旭, 等. 不同年份、不同葡萄品种葡萄酒品质特征分析研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(9): 285-289. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2017.09.046.
- [38] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.