

## SPME-GC-MS分析与鉴别青海亚麻籽油挥发性组分

韩玉泽, 王兴瑞, 李应霞, 王淑珍, 陈昀昀, 王进英

### Analysis and Identification of Volatile Profiles in Qinghai Flaxseed Oil by SPME-GC-MS

HAN Yuze, WANG Xingrui, LI Yingxia, WANG Shuzhen, CHEN Yunyun, and WANG Jinying

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021010089>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 豆浆中挥发性成分顶空固相微萃取条件的优化

Optimization of headspace solid phase microextraction conditions for GC-MS analysis of volatile components in soymilk

食品工业科技. 2018, 39(1): 262-266

#### 顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析啤特果挥发性风味物质

Analysis of volatile compounds in Piteguo by headspace-solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry

食品工业科技. 2017(20): 266-270

#### AMDIS-SPME-GC/MS分析不同产地鱼露中的挥发性物质

SPME-GC/MS combined with AMDIS analysis of the volatile compounds in fish sauce from different origins

食品工业科技. 2018, 39(10): 255-261

#### 基于GC-MS与GC-IMS技术对四种柚皮精油挥发性风味物质的检测

Analysis of Volatile Flavour Components in Four Pomelo Peel Essential Oils Based on GC-MS and GC-IMS

食品工业科技. 2021, 42(15): 256-268

#### 同时蒸馏萃取法和顶空固相微萃取法提取茯砖茶挥发性成分的比较分析

Comparative Analysis of Volatile Components in Fu brick Tea by Simultaneous Distillation and Headspace Solid-phase Microextraction

食品工业科技. 2018, 39(24): 246-252

#### 气-液微萃取和GC-MS对臭豆腐中挥发性成分提取与分析

Extraction and Analysis of Volatile Aroma Components in Stinky Tofu by Gas-Liquid Microextraction and GC-MS

食品工业科技. 2020, 41(12): 47-55



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

韩玉泽, 王兴瑞, 李应霞, 等. SPME-GC-MS 分析与鉴别青海亚麻籽油挥发性组分 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(20): 255-260. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021010089

HAN Yuze, WANG Xingrui, LI Yingxia, et al. Analysis and Identification of Volatile Profiles in Qinghai Flaxseed Oil by SPME-GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(20): 255-260. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021010089

# SPME-GC-MS 分析与鉴别青海 亚麻籽油挥发性组分

韩玉泽<sup>1</sup>, 王兴瑞<sup>1</sup>, 李应霞<sup>1</sup>, 王淑珍<sup>1</sup>, 陈昀昀<sup>1</sup>, 王进英<sup>1,2,\*</sup>

(1. 青海大学农牧学院, 青海西宁 810016;

2. 青海大学, 三江源生态与高原农牧业国家重点实验室, 青海西宁 810016)

**摘要:** 以青海不同产地的 40 种亚麻籽为原料, 索氏抽提提取亚麻籽油, 采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用对亚麻籽油挥发性组分进行分析, 通过优化搅拌速率、萃取温度、平衡时间、萃取时间、解吸时间、升温程序确定最佳固相微萃取条件及 GC-MS 条件。结果表明, 采用 DVB/CAR/PDMS 萃取头, 亚麻籽油 SPME 最佳条件为磁力搅拌速率 400 r/min, 萃取温度 80 ℃, 平衡时间 20 min, 萃取时间 40 min, 解吸时间 5 min, 在该萃取条件下可以检测出青海 40 种亚麻籽油挥发性成分共 58 种, 醛类 12 种, 酸类 8 种, 醇类 9 种, 酮类 2 种, 酯类 5 种, 烷烯类 13 种, 杂环类 3 种, 其他类 6 种, 分离鉴定效果较好; 根据聚类分析, 醛类物质是将亚麻籽油样品进行区分的主要挥发性组分, 该结果为亚麻籽油品质鉴定及开发利用提供了理论依据。

**关键词:** 亚麻籽油, 挥发性组分, 顶空-固相微萃取, 气相色谱-质谱

中图分类号: TS225.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)20-0255-06

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021010089



本文网刊:

## Analysis and Identification of Volatile Profiles in Qinghai Flaxseed Oil by SPME-GC-MS

HAN Yuze<sup>1</sup>, WANG Xingrui<sup>1</sup>, LI Yingxia<sup>1</sup>, WANG Shuzhen<sup>1</sup>, CHEN Yunyun<sup>1</sup>, WANG Jinying<sup>1,2,\*</sup>

(1. College of Agriculture and Animal Husbandry, Qinghai University, Xining 810016, China;

2. State Key Laboratory of Plateau Ecology and Agriculture, Qinghai University, Xining 810016, China)

**Abstract:** Flaxseed oil was prepared from 40 kinds of flaxseed of different region in Qinghai by soxhlet extraction. And the volatile profiles were analyzed by headspace sampling combined with GC-MS method. In order to obtain the best solid phase microextraction conditions and GC-MS condition, the stirring rate, extraction temperature, equilibrium time, extraction time, desorption time and heating program were optimized. The results indicated that when using DVB/CAR/PDMS fiber, the optimum extraction conditions of the volatile compounds were: 20 min equilibrium time, 40 min adsorption time at 80 ℃, stirring intensity of 400 r/min, and 5 min desorption time. Under this extraction condition, a total of 58 volatile components of 40 kinds of flaxseeds oil in Qinghai could be detected, including 12 aldehydes, 8 acids, 9 alcohols, 2 ketones, 5 esters, 13 hydrocarbon compounds, 3 heterocycles and 6 other types, which achieved a good chromatographic separation. According to cluster analysis, aldehydes were the main volatile components that distinguished flaxseed oil samples, which would provide a theoretical basis for the quality identification and development of flaxseed oil.

**Key words:** flaxseeds oil; volatile components; headspace solid phase microextraction; GC-MS

亚麻又称胡麻, 是一种特色的油料作物。亚麻作为我国五大油料作物之一, 在我国种植面积广, 主

要分布在华北、西北等高寒地区, 是河北、甘肃、新疆、青海等地的特种油料作物。亚麻籽中含有对人

收稿日期: 2021-01-15

基金项目: 青海省青年自然科学基金(2018-ZJ-970Q); 省部共建三江源生态与高原农牧业国家重点实验室自主课题(2019-ZZ-06)。

作者简介: 韩玉泽(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 油脂加工与利用, E-mail: 18453321393@163.com。

\* 通信作者: 王进英(1989-), 女, 副教授, 研究方向: 油脂加工与利用, E-mail: wangjinying0128@126.com。

体有益的 $\alpha$ -亚麻酸、蛋白质、膳食纤维、酚类物质等多种功能成分<sup>[1]</sup>,在预防心血管疾病和癌症,降低骨吸收率、抗炎、抗抑郁等多方面均具有重要作用<sup>[2-4]</sup>。

亚麻籽油具有独特的风味,其风味成分是影响感官特性、品质的重要因素,快速、准确地分析亚麻籽油中的挥发性成分,可为亚麻籽油的品质控制、进一步优化加工贮藏条件提供理论依据<sup>[5-6]</sup>。目前,国内外对食品中风味物质的萃取方法主要包括溶剂萃取法、同时蒸馏萃取法<sup>[7]</sup>、超临界流体萃取<sup>[8]</sup>、顶空固相微萃取<sup>[9-11]</sup>等。顶空固相微萃取是一种针对样品挥发性成分进行采集的新型技术,它将被分析物从样品基质中吸附到纤维上,然后被解吸到分析仪器中进行分析,具有费用低、操作简单、准确性高、节约样品制备时间等优点<sup>[12]</sup>。近年来,SPME-GC-MS被广泛应用于多种植物油香气成分的分析鉴别。Dierkes等<sup>[13]</sup>对95个不同品质的橄榄油风味成分进行分析,共得到21种香气物质。于文龙等<sup>[14]</sup>研究了不同加工工艺的亚麻籽油中挥发性物质构成,检测出热榨亚麻籽油特征香气成分16种,冷榨亚麻籽油挥发性成分14种,共有香气成分7种。杨柳等<sup>[15]</sup>采用顶空结合气质联用对油茶籽油、大豆油、菜籽油等食用油挥发性成分进行鉴别,发现不同植物油均有其特征性挥发性组分且对其检测效果良好。大量研究表明,SPME是植物油挥发性物质较为合适的萃取方法。

本实验以青海本地亚麻籽为研究对象,通过对固相微萃取条件优化,并结合气质联用分析亚麻籽油中挥发性成分的组成,建立了青海亚麻籽油风味物质最佳检测方法,为亚麻籽油品质鉴定与分析提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

青海亚麻籽 40种,由实验室索氏抽提(料液比0.06 g/mL、抽提温度70℃、抽提时间8 h)制得亚麻籽油,编号S1~S40,具体信息见表1。

表1 亚麻籽油信息表

Table 1 Information of flaxseed oil

编号	来源	编号	来源	编号	来源	编号	来源
S1	西宁大通	S11	西宁湟中9	S21	海东互助3	S31	海东民和5
S2	西宁湟源	S12	西宁湟中10	S22	海东互助4	S32	海东民和6
S3	西宁湟中1	S13	西宁湟中11	S23	海东互助5	S33	海东平安1
S4	西宁湟中2	S14	西宁湟中12	S24	海东互助6	S34	海东平安2
S5	西宁湟中3	S15	西宁湟中13	S25	海东乐都	S35	海东平安3
S6	西宁湟中4	S16	海南贵德1	S26	海东民和低杆	S36	海东平安4
S7	西宁湟中5	S17	海南贵德2	S27	海东民和1	S37	海东平安5
S8	西宁湟中6	S18	海北门源	S28	海东民和2	S38	海东平安6
S9	西宁湟中7	S19	海东互助1	S29	海东民和3	S39	海东循化1
S10	西宁湟中8	S20	海东互助2	S30	海东民和4	S40	海东循化2

QP 2020 NX GC-MS 联用仪 日本岛津公司; 50/30  $\mu\text{m}$  二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)萃取纤维头、固相微萃取手柄、SPME 专用磁力加热搅拌装置、15 mL 采样瓶 美

国 Supelco; JA1003 电子天平 上海良平仪器仪表有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 挥发性成分的萃取 实验方法参照文献[11]进行,将萃取头置于260℃进样口老化60 min,直至无干扰峰出现。取6.0 g 青海亚麻籽油置于15 mL 采样瓶中,放入磁力搅拌子后立即用带有聚四氟乙烯硅胶隔垫的盖子将其密封压紧,将样品瓶置于80℃磁力加热搅拌器上,以400 r/min 的速率搅拌加热20 min,使亚麻籽油挥发性组分充分平衡,之后将活化好的萃取头穿过硅胶隔垫,推出纤维头,顶空萃取40 min。迅速将萃取头插入气相色谱进样口,250℃条件下解吸5 min。每两次进样分析间需将萃取头置于250℃进样口洗脱10 min,以保证纤维头的高效性。

1.2.2 色谱条件 色谱柱: InertCap pure-wax 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ); 升温程序: 40℃保持2 min,以5℃/min 升至220℃,保持10 min。高纯氦气(99.999%)流速1.0 mL/min,分流比50:1,进样口温度250℃。

1.2.3 质谱条件 电子轰击(EI)电离源; 电子能量70 eV; 传输线温度为260℃; 离子源温度150℃; 灯丝发射电流200  $\mu\text{A}$ ; 质量扫描范围 m/z 35~350 amu。

定性定量: 挥发性成分通过 NIST 谱库进行检索,与标准物质谱图分析对比进行定性分析,当相似度>80%时,确定为该物质。采用面积归一化法,依据峰面积分析各组分的相对百分含量。

#### 1.2.4 SPME 条件的优化

1.2.4.1 搅拌速率的确定 选用 DVB/CAR/PDMS 作为萃取头,固定条件为: 萃取温度70℃、平衡时间30 min、吸附时间40 min、解吸时间5 min,考察搅拌速率0、200、400、600、800 r/min 对青海亚麻籽油挥发性成分萃取效果的影响。

1.2.4.2 萃取温度的确定 选用 DVB/CAR/PDMS 作为萃取头,固定条件为: 搅拌速率400 r/min、平衡时间30 min、吸附时间40 min、解吸时间5 min,比较萃取温度50、60、70、80、90℃对青海亚麻籽油挥发性成分萃取效果的影响。

1.2.4.3 平衡时间的确定 选用 DVB/CAR/PDMS 作为萃取头,固定条件为: 搅拌速率400 r/min、萃取温度80℃、吸附时间40 min、解吸时间5 min,比较平衡时间10、20、30、40、50 min 对青海亚麻籽油挥发性成分萃取效果的影响。

1.2.4.4 吸附时间的确定 选用 DVB/CAR/PDMS 作为萃取头,固定条件为: 搅拌速率400 r/min、萃取温度80℃、平衡时间20 min、解吸时间5 min,比较吸附时间20、30、40、50、60 min 对青海亚麻籽油挥发性成分萃取效果的影响。

1.2.4.5 解吸时间的确定 选用 DVB/CAR/PDMS

作为萃取头, 固定条件为: 搅拌速率 400 r/min、萃取温度 80 °C、平衡时间 20 min、吸附时间 40 min, 比较解吸时间 1、3、5、7、9 min 对青海亚麻籽油挥发性成分萃取效果的影响。

1.2.5 升温程序的优化 为使各目标物更好的分离, 选用植物油挥发性成分测定常用的 wax 色谱柱, 参考文献 [11] 对升温程序进行优化。

1.2.6 样品聚类分析 将 40 批样品的挥发性成分作为变量, 导入 SPSS23.0 数据分析软件中, 选取组间连接法, 以欧式距离为标准对样品进行聚类分析。

### 1.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 及 SPSS23.0 对数据进行处理、统计; 用 Origin 2018 软件分析所有数据并绘制图表; 各实验重复 3 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 SPME 条件的优化

2.1.1 搅拌速率对萃取效果的影响 搅拌可以加速食用油中挥发性成分的挥发与吸附, 因此在亚麻籽油顶空固相微萃取的过程中使用磁力加热搅拌器以减少萃取时间, 使挥发性成分更快达到萃取平衡。由图 1 可以看出, 搅拌速率从 0 增至 800 r/min 的过程中, 峰个数与总峰面积均呈现先上升后下降的趋势。随着搅拌速率增大, 不仅加快了样品中待测物由液相向气相的扩散速率, 同时增大了亚麻籽油中含量少及挥发性低的挥发物的挥发度。当搅拌速率为 400 r/min 时峰个数与总峰面积均达到最大值, 说明在该搅拌速率下样品中挥发性成分达到平衡状态。继续增大搅拌速率萃取效果反而变差, 可能是由于过高的搅拌速率导致磁力搅拌子不稳定, 因此选择 400 r/min 为最佳搅拌速率。

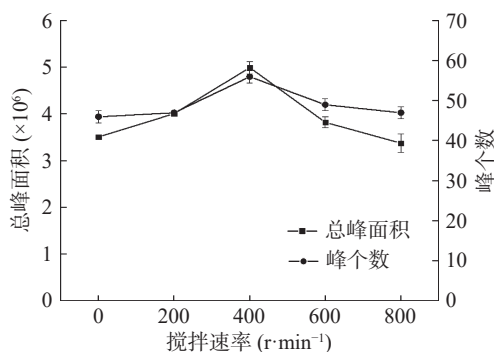


图 1 搅拌速率对萃取效果的影响

Fig.1 Effect of stirring rate on the extraction effect

2.1.2 萃取温度对萃取效果的影响 SPME 对食用油中挥发性成分的提取与富集是一个动态平衡过程。随着萃取温度的升高, 分子运动速度加快, 进而使样品中挥发性成分的扩散系数增大, 缩短了萃取时间。当温度过高时, 样品分配系数减少, 降低了萃取头对挥发性成分的吸附, 降低萃取效率<sup>[16]</sup>。由图 2 可以看出, 随萃取温度升高, 峰个数不断增加, 但是总

峰面积在萃取温度 80 °C 达到最高点后反而开始下降, 分析其原因可能是在过高温下, 样品发生变质, 脂肪酸分解生成一定数量的低分子氧化产物, 与风味物质竞争顶部空间导致峰面积下降<sup>[16]</sup>。同时, 顶空固相微萃取吸附过程属于放热反应<sup>[17]</sup>, 在过高的温度下不利于样品中挥发性成分的吸附。综合考虑, 选择 80 °C 为最佳萃取温度。

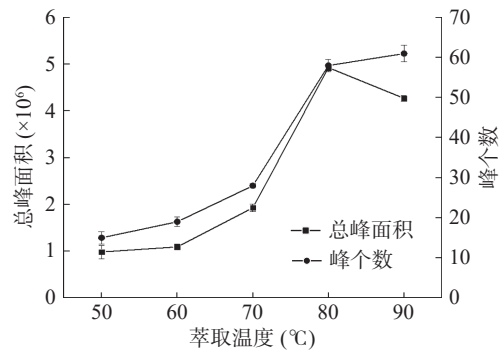


图 2 萃取温度对萃取效果的影响

Fig.2 Effect of extraction temperature on extraction effect

2.1.3 平衡时间对萃取效果的影响 由图 3 可知, 在平衡时间内, 挥发物种类与总峰面积呈先升高后降低的趋势, 这表明一定的平衡时间可以使更多的挥发物从样品中释放出来, 在平衡时间 20 min 时检测出样品中挥发性成分最多有 57 种, 由于挥发性成分的释放与溶解呈动态平衡过程, 继续增加平衡时间会使释放出的挥发物重新溶解, 导致挥发物总量下降<sup>[18]</sup>, 因此当平衡时间为 20 min 时, 挥发物的释放程度最大, 具有最佳的萃取效果。

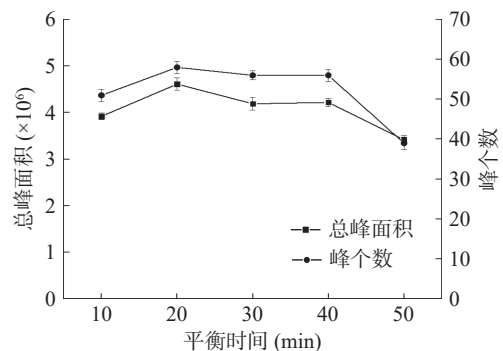


图 3 平衡时间对萃取效果的影响

Fig.3 Effect of equilibration time on the extraction effect

2.1.4 吸附时间对萃取效果的影响 由图 4 可知, 吸附时间 20~40 min 之间, 峰个数与总峰面积均呈上升趋势, 在 40 min 时达到最大值, 吸附时间延长峰个数与总峰面积反而开始缓慢下降。说明在一定的时间内, 随着萃取时间延长, 可检出的样品中的香气成分增加, 同时峰面积增大, 但是过长的萃取时间会导致已经吸附在萃取头上的目标物重新解析出来, 从而造成萃取量的降低, 综合考虑, 最佳的萃取时间为 40 min。

2.1.5 解吸时间对萃取效果的影响 待样品中挥发性成分完全吸附到萃取头上后, 将萃取头插入 250 °C



的 GC 进样口进行解吸。时间过短不能将挥发性成分从萃取头上完全解吸下来,影响检测结果的准确性,同时也会对下一样品产生污染。当解吸时间过长,萃取头长时间处于高温环境中会缩短其寿命。由图 5 可知,解吸时间为 1~5 min 内,挥发物的种类及总峰面积呈上升趋势,5 min 以后则趋于平缓,说明解吸时间 5 min 时目标物基本解吸完全。故选 5 min 作为最佳萃取时间。

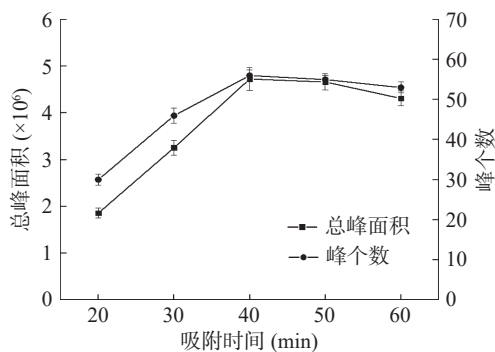


图 4 吸附时间对萃取效果的影响

Fig.4 Effect of adsorption time on extraction effect

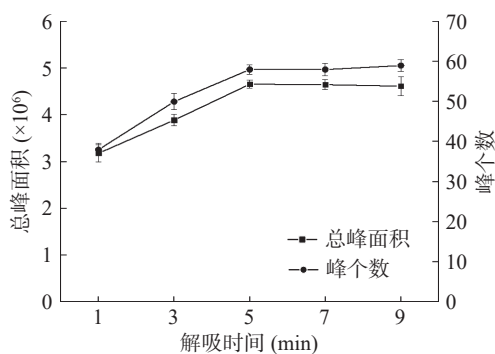


图 5 解吸时间对萃取效果的影响

Fig.5 Effect of desorption time on extraction effect

## 2.2 升温程序的选择

在萃取条件优化的基础上对 GC-MS 升温程序进行优化,以使各目标物更好地分离,同时得到理想峰型。试验探究了以下两个升温条件对分离效果的影响:升温程序 A:初温 36 °C,保留 5 min,以 3 °C/min 升至 100 °C,保持 5 min,以 8 °C/min 升至 180 °C,保持 10 min。升温程序 B:初温 40 °C,保持 2 min,以 5 °C/min 升至 220 °C,保持 10 min。

如图 6 所示,各目标物在升温程序 A、B 的条件下进行升温操作,整个升温过程在 50 min 左右,在这个时间段,两个程序都可以使目标物得到较好地分离,由于程序 B 升温速率较快,目标物在 38 min 之前基本全部出峰,同时目标物在较高温度下出峰,得到的峰型理想。此外,相比程序 B,程序 A 中最后的目标物由于是在较低的温度下出峰,因此使得整个峰高较低。综上,升温程序 B 效果好于升温程序 A。

## 2.3 青海亚麻籽油挥发性组分分析

挥发性香气成分是评价植物油品质的重要指

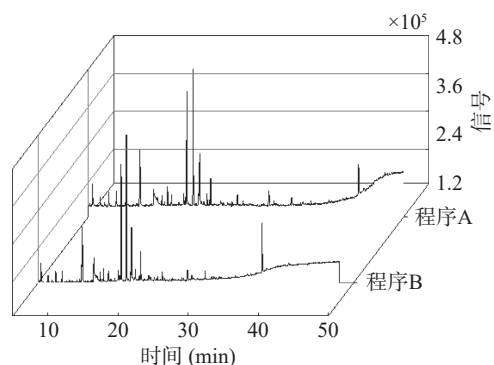


图 6 不同升温程序下亚麻籽油挥发性成分的总离子流图

Fig.6 Total ion chromatograms of volatile components of linseed oil under different heating programs

标,对植物油整体香气起着重要作用<sup>[19]</sup>。以优化后的 SPME 条件萃取青海亚麻籽油中挥发性成分,经 GC-MS 检测初步鉴定出青海 40 种浸提亚麻籽油含有挥发性成分共 58 种,主要包括醛类、酸类、醇类、酮类、酯类、烷烯类、杂环类、其他类物质。如表 2 所示,从各品种挥发性成分的主要构成看,醛类和烷烯类化合物数量最多,相对含量也最高,最高分别占总挥发性成分的 54.82% 和 53.75%。酸类、醇类化合物数量分别为 8、9 种,其相对含量最高分别为 26.03%、8.16%。酮类、酯类、杂环类种类较少,分别含有 2、5、3 种。由于醛类挥发性成分的风味阈值相对较低,且大多数的醛类物质具有较强的香气,因此,醛类化合物对青海亚麻籽油整体风味起主导作用;烷烯类化合物是主要存在于植物性食品中具有植物固有的清香的一类物质,但其性质不稳定且阈值较高,因而对亚麻籽油风味贡献不大;同时相对含量较低的醇类、酯类也因其阈值较高,而对亚麻籽油风味贡献较低。

植物油中的挥发性成分生成途径主要包括美拉德反应和脂质氧化,美拉德反应生成呋喃、吡嗪、吡咯等,脂质氧化生成醛、酮等物质<sup>[20]</sup>,由于样品是通过索氏抽提制取的亚麻籽油,因此美拉德反应程度较低,多数挥发性成分是由于脂肪酸氧化而产生,可以发现亚麻籽油的风味贡献物质主要是醛类物质中的反-反-2,4-庚二烯醛,其是亚麻酸的主要氧化产物,具有脂肪、水果香等香气。该挥发性成分几乎存在于各品种中,且相对含量较高,在 40 个样品中的平均含量达到 11.03%,因此被认为是亚麻籽油的特征风味物质,这与王笑园等<sup>[21]</sup>的研究结果一致。同时,油脂氧化生成的短链次生氧化产物也会产生不愉快的气味,进而影响亚麻籽油的整体风味。

## 2.4 青海亚麻籽油挥发性成分聚类分析

植物油风味主要取决于样品的品种、成熟度、种植区域、气候条件、加工工艺、贮藏条件<sup>[22-23]</sup>。运用 SPSS 23.0 软件,采用组间连接对 40 个青海亚麻籽油样品进行聚类分析,以平方欧氏距离为度量标准得到青海亚麻籽油挥发性成分组成的聚类谱系图。

表 2 不同类别亚麻籽油挥发性成分的相对含量(%)

Table 2 Relative content of volatile components in different classifications of flaxseed oil (%)

种类	醛类	酸类	醇类	酮类	酯类	烷烯类	杂环类	其他
S1	9.93	16.80	-	10.88	5.84	27.45	3.35	25.76
S2	10.65	16.15	1.78	8.39	3.28	45.88	1.88	12.01
S3	13.82	22.19	-	8.86	1.48	28.39	7.17	18.11
S4	10.35	5.89	-	11.82	-	32.98	8.06	20.32
S5	7.91	10.58	5.32	6.09	-	34.52	6.12	29.47
S6	9.56	9.41	-	5.71	1.35	41.12	4.33	28.53
S7	6.99	5.04	-	6.20	-	53.75	2.29	25.74
S8	12.53	3.33	-	8.01	-	40.84	7.36	27.94
S9	40.11	13.24	3.38	15.44	3.13	9.94	7.53	7.25
S10	18.95	13.90	-	7.07	9.79	18.60	10.54	21.16
S11	13.74	16.31	1.91	7.24	4.63	33.65	2.18	20.36
S12	23.34	12.99	2.10	9.55	-	31.25	5.10	15.68
S13	-	-	-	-	-	53.69	46.31	-
S14	4.94	23.25	-	8.05	-	28.71	-	34.96
S15	54.82	6.38	-	5.76	-	7.25	11.48	14.32
S16	18.81	23.21	8.16	1.52	3.30	27.55	3.63	13.84
S17	28.06	13.98	2.11	15.80	2.09	24.41	2.26	11.32
S18	10.14	1.45	-	5.48	-	23.50	3.50	55.94
S19	11.46	15.47	-	12.13	1.56	36.73	4.32	18.35
S20	14.22	11.50	3.18	4.64	-	41.69	4.92	19.87
S21	15.86	16.52	-	10.69	1.39	34.16	9.58	11.81
S22	40.12	5.66	-	15.24	6.13	9.56	5.00	18.30
S23	29.76	26.03	-	6.39	6.42	8.88	3.70	18.83
S24	11.05	9.17	3.88	11.55	1.92	37.96	3.66	20.82
S25	23.95	10.22	1.42	8.05	-	30.45	2.05	23.87
S26	11.09	19.25	1.58	9.59	1.18	24.87	5.70	26.77
S27	9.00	17.08	3.70	5.77	2.19	40.55	4.13	17.60
S28	15.32	22.22	-	6.75	3.58	31.71	3.79	16.64
S29	8.93	16.03	-	8.17	19.86	19.03	3.37	24.62
S30	-	19.12	-	13.49	-	22.02	17.64	27.74
S31	11.37	18.66	-	7.58	-	24.63	4.71	33.07
S32	6.45	-	-	12.99	-	47.56	-	33.00
S33	6.68	-	-	6.21	-	47.34	6.83	32.95
S34	8.49	5.08	-	8.83	1.18	46.60	3.81	26.02
S35	11.98	12.31	-	11.36	1.68	37.15	5.35	20.19
S36	3.78	3.74	-	7.43	4.90	44.34	7.83	27.99
S37	13.71	15.99	-	10.01	-	40.72	4.14	15.44
S38	14.77	6.11	-	15.97	-	39.55	8.08	15.83
S39	9.39	20.05	-	11.82	-	32.98	8.06	17.72
S40	15.70	18.02	1.23	7.25	-	32.30	7.04	18.47

由图 7 知,通过聚类分析可以较好地将 40 种青海亚麻籽油样品区分开。欧氏距离可以表征样品的相似性,欧氏距离越小表明样品的相似性越高可归为一类<sup>[24]</sup>。当距离为 20 时,所有样品可以聚为两大类,S35 单独一类,其余样品为一类;当类间距离为 10 时,亚麻籽油样品可以聚为三大类,S35 为一类,S22、S37、S39、S40 可归为一类,其余 35 个样品聚为一类,表明以挥发性组分为指标进行聚类分析可以将 40 批亚麻籽油样品进行区分。

结合表 2 可以发现,S35 中挥发性成分种类极少,使得烷烯类与杂环类的相对百分含量明显高于其他样品,与其他样品有较大差距;4 个样品(S22、S37、S39、S40)中醛类物质具有较高的相对含量,因此被单独聚为一类。分析原因可能是此类样品中亚麻酸、亚油酸含量较高,而醛类物质通常是由亚油酸、亚麻酸氧化生成,故其含量高于其他品种。

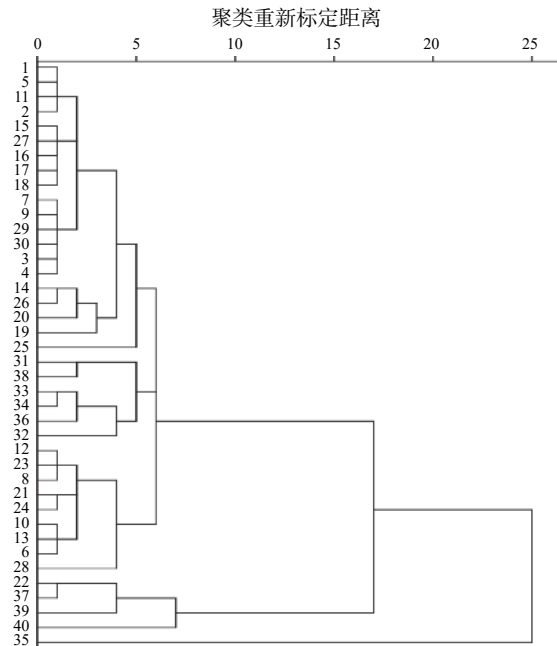


图 7 40 个亚麻籽油样品聚类谱系图

Fig.7 Cluster pedigree map of 40 flaxseed oil samples

### 3 结论

本研究比较了搅拌速率、萃取温度、平衡时间、解吸时间、吸附时间五个因素对青海亚麻籽油挥发性成分数量及峰面积的影响,结果表明当搅拌速率 400 r/min、萃取温度 80 ℃、平衡时间 20 min、吸附时间 40 min、解吸时间 5 min 时萃取效果最好。

采用优化后的 HS-SPME-GC-MS 条件检测并结合聚类分析对青海 40 种亚麻籽油中挥发性成分进行分析比较。结果表明,40 种青海亚麻籽油样品中共检测出 58 种挥发性成分,包括醛类 12 种,酸类 8 种,醇类 9 种,酮类 2 种,酯类 5 种,烷烯类 13 种,杂环类 3 种,其他类 6 种。醛类物质对亚麻籽油整体风味具有突出作用,其中反-反-2,4-庚二烯醛是亚麻籽油的特征风味物质。

根据聚类分析可知,40 个品种可以分为 3 个类群,同一类群之间挥发性成分组成类似,不同类群之间存在差异,可能与亚麻籽油品种、成熟度、种植条件相关。同时,由于脂肪氧化对亚麻籽油风味的形成起到重要作用,因此有必要进行后续试验,分析亚麻籽油中脂肪酸含量及组成与脂质氧化形成挥发性成分的关系。该研究结果对青海亚麻籽油特征风味物质及其开发利用提供了一定的理论依据。

### 参考文献

[1] Bushra S, Pang Z H, Liu X Q, et al. Structural and functional properties of raw and defatted flaxseed flour and degradation of cynogenic contents using different processing methods[J]. Journal of Food Process Engineering, 2020, 43(6): e13406.

[2] Yang R N, Zang L X, Li P W, et al. A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 74: 26-32.

[3] 邹仙果. 亚麻籽环肽组成、氧化结构变化及其体外抗肿瘤抗

- 炎活性研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019. [Zou X G. The profiles, structural changes during oxidation and *in vitro* antitumor and anti-inflammatory activities of linusorbs in flaxseed[D]. Nanchang: Nanchang University, 2019.]
- [4] Han Y, Deng X, Zhang Y, et al. Antidepressant-like effect of flaxseed in rats exposed to chronic unpredictable stress[J]. *Brain and Behavior*, 2020, 10(6): e01626.
- [5] 安骏, 李昌模, 金青哲, 等. 含油溶性营养成分食用油的安全性研究[J]. *粮食与食品工业*, 2016, 23(6): 3-7, 12. [An J, Li C M, Jin Q Z, et al. Study on the safety of edible oil with oil soluble nutrients[J]. *Cereal & Food Industry*, 2016, 23(6): 3-7, 12.]
- [6] 马良, 王若兰. 顶空固相微萃取-气质联用技术在粮油食品中的应用进展[J]. *粮食与油脂*, 2015, 28(1): 6-10. [Ma L, Wang R L. Research advances on the application of HS-SPME/GC-MS technology in cereals, oils and foods[J]. *Cereals & Oils*, 2015, 28(1): 6-10.]
- [7] Zquezarau J, Verdu A, Navar R, et al. Changes in volatile compounds and sensory quality during toasting of Spanish almonds[J]. *Int J Food Sci Tech*, 2009, 44(11): 2225-2233.
- [8] Lasekan O, Abbas K. Analysis of volatile flavour compounds and acrylamide in roasted Malaysian tropical almond(*Terminalia catappa*) nuts using supercritical fluid extraction[J]. *Food Chem Toxicol*, 2010, 48(8/9): 2212-2216.
- [9] Curtis M, Kalua, Danny R, et al. Development of a headspace solid phase microextraction-gas chromatography method for monitoring volatile compounds in extended time-course experiments of olive oil[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 556(2): 407-414.
- [10] Min H P, Min K J, Ju D Y, et al. Application of solid phase-microextraction(SPME) and electronic nose techniques to differentiate volatiles of sesame oils prepared with diverse roasting conditions[J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(1): 80-88.
- [11] 周波, 孙亚娟, 王进英, 等. 茶油挥发性成分指纹图谱的构建及掺伪定量检测方法研究[J]. *中南林业科技大学学报*, 2017, 37(9): 118-123. [Zhou B, Sun Y J, Wang J Y, et al. Detection method research on adulteration of *Camellia* seed oil based on fingerprint of volatile components[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2017, 37(9): 118-123.]
- [12] 秦早, 杨冉, 高桂园, 等. 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[J]. *食品科学*, 2012, 33(24): 263-268. [Qin Z, Yang R, Gao G Y, et al. Analysis of volatile components of sesame oil and sesame flavor by headspace solid phase microextraction combined with GC-MS[J]. *Food Science*, 2012, 33(24): 263-268.]
- [13] 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.
- [14] 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. [Yu W L, Hao N, Wu K J, 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.]
- [15] 杨柳, 吴翠蓉, 朱杰丽, 等. 顶空-气质联用法鉴别油茶籽油真伪[J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(11): 105-109, 113. [Yang L, Wu C R, Zhu J L, et al. Identification of *Camellia* seed oil by headspace-GC-MS[J]. *Journal of The Chinese Cereals and Oils Association*, 2012, 27(11): 105-109, 113.]
- [16] 陈超, 黄景霞, 李梦, 等. 新疆胡麻油香气萃取条件研究[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(2): 242-246. [Chen C, Huang J X, Li M, et al. Study on extraction conditions of Xinjiang flaxseed oil aroma[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(2): 242-246.]
- [17] 邓龙, 刘雄飞, 刘贤标, 等. GC-MS-O 结合电子鼻对橄榄油挥发性成分的分析与鉴别[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(5): 276-286. [Deng L, Liu X F, Liu X B, et al. Analysis and identification of volatile components in olive oil by GC-MS-O combined with electronic nose[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(5): 276-286.]
- [18] 李晓颖, 王海静, 徐宁伟, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析欧李果实挥发性成分[J]. *中国农业科学*, 2019, 52(19): 3448-3459. [Li X Y, Wang H J, Xu N W, et al. Analysis of volatile components of plum fruit by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2019, 52(19): 3448-3459.]
- [19] 王丹, 王永瑞, 魏哲文, 等. 顶空固相微萃取结合 GC-MS 对大豆油香气成分分析[J]. *农产品加工*, 2020, 1: 53-55. [Wang D, Wang Y R, Wei Z W, et al. Analysis of soybean oil aroma components by headspace solid phase microextraction combined with GC-MS[J]. *Products Processing*, 2020, 1: 53-55.]
- [20] 芦鑫, 张丽霞, 王奕芳, 等. 不同品种花生乳挥发性组分分析[J]. *中国油脂*, 2018, 43(5): 139-144. [Lu X, Zhang L X, Wang Y F, et al. Analysis of volatile components in different varieties of peanut milk[J]. *China Oils and Fats*, 2018, 43(5): 139-144.]
- [21] 王笑园, 宋章弈, 张延琦, 等. 精炼过程对亚麻籽油风味物质的影响[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(18): 55-59. [Wang X Y, Song Z Y, Zhang Y Q, et al. Influence of refining process on flaxseed oil flavor[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(18): 55-59.]
- [22] Franc A, Maurizio S, Roberto S, et al. Volatile compounds in virgin olive oil: Occurrence and their relationship with the quality[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1054(1): 18-27.
- [23] Wei C Q, Liu W Y, Xi W P, et al. Comparison of volatile compounds of hot-pressed, cold-pressed and solvent-extracted flaxseed oils analyzed by SPME-GC/MS combined with electronic nose: Major volatiles can be used as markers to distinguish differently processed oils[J]. *J Lipid Sci Technol*, 2015, 117: 320-330.
- [24] Li X, Gao Y, Chen Z Y, et al. Development of a chromatographic fingerprint of tobacco flavor by use of GC and GC-MS[J]. *Chromatographia*, 2009, 69(7-8): 735-742.