

# 亚麻籽油中 Maillard 源挥发性香气形成机理的初步研究

魏长庆<sup>1</sup>, 刘文玉<sup>1</sup>, 陈卓<sup>1</sup>, 王永瑞<sup>1</sup>, 朱敏敏<sup>1</sup>, 李琳<sup>1</sup>, 周琦<sup>2</sup>

(1. 石河子大学食品学院, 新疆石河子 832000; 2. 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室, 武汉 430000)

**摘要:**对亚麻籽油中 Maillard 源挥发性香气形成机理进行了初步研究。采用 HS-SPME-GC-MS 分析亚麻籽油挥发性化合物。结果表明:从 6 个不同炒籽时间(200 °C)的亚麻籽油样品中鉴定出 69 种挥发性化合物;炒籽 30~40 min 时亚麻籽油会形成较多有利的挥发性香气物质,其中醛类、酮类及杂环类挥发性化合物随着炒籽时间的延长明显增多;亚麻籽油挥发性香气前体物质主要与天冬氨酸、组氨酸、精氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸、赖氨酸、葡萄糖和果糖有关;模式美拉德反应验证发现亚麻籽油挥发性香气成分主要来自炒籽过程中上述物质间的美拉德反应,模式美拉德反应产物不仅给亚麻籽油提供特征香气物质,还具有延长亚麻籽油保质期的作用,其中“葡萄糖+天冬氨酸”体系抗氧化效果最为显著。

**关键词:**亚麻籽油;HS-SPME-GC-MS;挥发性香气物质;美拉德反应

中图分类号:TS225;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)02-0031-06

## Preliminary research on formation mechanism of volatile aroma from source of Maillard in flaxseed oil

WEI Changqing<sup>1</sup>, LIU Wenyu<sup>1</sup>, CHEN Zhuo<sup>1</sup>, WANG Yongrui<sup>1</sup>,  
ZHU Minmin<sup>1</sup>, LI Lin<sup>1</sup>, ZHOU Qi<sup>2</sup>

(1. College of Food Science, Shihezi University, Shihezi 832000, Xinjiang, China;

2. Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Wuhan 430000, China)

**Abstract:** The preliminary research on the formation mechanism of volatile aroma from the source of Maillard in flaxseed oil was carried out. The volatile aroma component in flaxseed oil was analyzed by HS-SPME-GC-MS. The results showed that 69 volatile compounds were identified from six flaxseed oil samples roasted at 200 °C for different roasting time. When roasting for 30-40 min, sufficient amount of favorable volatile aroma compounds were formed in flaxseed oil, and aldehydes, ketones and heterocyclics increased dramatically with roasting time prolonging. The aroma precursors of flaxseed oil were mainly related to Asp, His, Arg, Met, Leu, Lys, glucose and fructose. It was demonstrated that volatile aroma compounds in flaxseed oil were formed mainly through Maillard reaction of above precursors, and model reaction products not only could provide the characteristic aroma of flaxseed oil, but also could prolong the

shelf life of flaxseed oil, among which “glucose + Asp” system had the most remarkable antioxidant effect.

**Key words:** flaxseed oil; HS-SPME-GC-MS; volatile aroma compound; Maillard reaction

收稿日期:2017-05-05;修回日期:2017-10-24

基金项目:国家自然科学基金地区基金项目(31760434, 31360389);国家自然科学基金青年基金项目(31401617);油料脂质化学与营养湖北省重点实验室开放基金(2015);石河子大学高层次人才引进项目(RCZX201524)

作者简介:魏长庆(1981),男,副教授,博士,研究方向为油脂精深加工及品质控制(E-mail)changqing\_wei@126.com。

通信作者:刘文玉,副教授(E-mail)wenyu\_liu@126.com;周琦,助理研究员(E-mail)zhouqi01@caas.cn。

亚麻(*Linum usitatissimum* L.),属于亚麻科、亚麻属的一年生草本植物,原产于黑海、波斯湾和中国

等地,欧洲、中东等区域均有栽培<sup>[1-3]</sup>。亚麻籽油因其独特的香气和丰富的营养成分而备受消费者青睐。炒籽是亚麻籽油香气形成的重要加工工序,采用挥发性香气分析技术对亚麻籽油样品的整体性进行描述,可实现对亚麻籽油特征香气物质的挖掘和预测,也可为亚麻籽油品质控制及产品升级提供新的研究与设计思路<sup>[4-6]</sup>。因此,本文拟在亚麻籽油挥发性香气分析鉴定基础上,以新疆伊犁昭苏亚麻籽(伊亚-3)为原料,通过考察不同炒籽时间亚麻籽中游离氨基酸和可溶性糖的变化规律,并利用模拟美拉德反应体系初步推断验证亚麻籽油香气物质及其前体物质的相关性,旨在为利用美拉德反应制备浓香亚麻籽油提供理论和技术基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

亚麻籽和空白亚麻籽油:均由新疆博乐新赛油脂有限公司提供,亚麻籽品种为伊亚-3,空白亚麻籽油为无味亚麻籽油。 $C_6 \sim C_{23}$ 正构烷烃,色谱纯;正己烷、环己烷(沸程 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ ),分析纯;戊醛、己醛、庚醛、苯甲醛、3-甲基-2-丁烯醛、2-己酮、己醇、辛醇、丁醇、乙酸、丙酸、己酸、戊酸、丁内酯、乙酸乙酯、正十三烷烃、正十四烷、正十六烷烃、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、环己醇,均购自美国Sigma公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

固相微萃取装置、纤维萃取头( $100 \mu\text{m}$ ) PDMS、( $75 \mu\text{m}$ ) PDMS/DVB 和 ( $50/30 \mu\text{m}$ ) DVB/CAR/PDMS 萃取头:美国色谱科公司;GC-MS 气相色谱质谱联用仪:美国菲尼根公司;85-2 恒温数显磁力搅拌器;Mettler-EL204 电子天平。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 亚麻籽油的制备

亚麻籽油采用可控温的家用螺杆榨油机制备。榨油前,先通过电加热环将螺杆压头加热至 $95^\circ\text{C}$ 。将预处理后的 $10 \text{ kg}$ 亚麻籽置于滚筒炒籽机中翻滚炒籽,滚筒采用电加热( $200^\circ\text{C}$ ),直至有亚麻籽油特征香气出现,立即在预热好的热榨机中进行压榨取油,然后将热榨亚麻籽油离心去除沉淀,装入 $25 \text{ mL}$ 棕色玻璃瓶中,充氮密封,避光低温保存。

#### 1.2.2 HS-SPME-GC-MS 分析挥发性香气

##### 1.2.2.1 SPME 分析条件

将不同萃取头于 $250^\circ\text{C}$ 下老化 $100 \sim 120 \text{ min}$ ,用GC-MS测定至无干扰峰出现。

##### 1.2.2.2 GC-MS 分析

称取 $10 \text{ g}$ 亚麻籽油样品置于 $125 \text{ mL}$ 带硅胶盖顶空瓶中,加入 $10 \mu\text{L}$ 1%的内标物环己醇溶液,加盖密封后置于 $40^\circ\text{C}$ 恒温水浴,采用恒温磁力搅拌富集 $30 \text{ min}$ ,然后置于 $250^\circ\text{C}$ 的GC进样口解吸 $3 \text{ min}$ 并启用采集程序。

色谱条件:选用美国SUPELCO DB-WAX 石英毛细管柱( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ );载气为氦气,流速 $0.8 \text{ mL/min}$ ;进样口温度 $250^\circ\text{C}$ ;采用程序升温,初始温度 $40^\circ\text{C}$ 保留 $3 \text{ min}$ ,以 $6^\circ\text{C/min}$ 升到 $120^\circ\text{C}$ ,再以 $10^\circ\text{C/min}$ 升到 $230^\circ\text{C}$ ,保留 $8 \text{ min}$ 。质谱条件:离子源温度 $200^\circ\text{C}$ ,电离方式EI,灯丝发射电流 $200 \mu\text{A}$ ,电子能量 $70 \text{ eV}$ ,接口温度 $250^\circ\text{C}$ ,扫描质量范围为( $m/z$ ) $33 \sim 373$ 。

#### 1.2.3 游离氨基酸和可溶性糖的分析

游离氨基酸和可溶性糖的分析参见文献[7]。

#### 1.2.4 模式美拉德反应体系的建立及抗氧化试验

模式美拉德反应体系:每组称取可溶性糖 $3 \text{ g}$ 于装有一定量磷酸盐缓冲液的 $250 \text{ mL}$ 烧杯中,加入相应的氨基酸 $1 \text{ g}$ 并做适当超声处理使之分散(部分氨基酸由于溶解度的原因并不能完全溶解甚至不溶),调节体系pH为 $7.0$ ,在 $120^\circ\text{C}$ 的条件下反应 $2 \text{ h}$ ,然后立即冷却至常温,并用 $100 \text{ mL}$ 空白亚麻籽油萃取香气物质,即得到美拉德生香源亚麻籽油样品,然后对模式反应体系样品进行GC-MS分析及感官评价,同时与空白亚麻籽油作对比,每组反应重复 $2 \sim 3$ 次。

抗氧化性试验:将 $3\%$ 可溶性糖和 $1\%$ 氨基酸分别混合于 $100 \text{ mL}$ 磷酸盐缓冲液中,调节体系pH至 $7.0$ ,再加入适量甘油混匀,在反应温度 $120^\circ\text{C}$ 油浴条件下,反应 $2 \text{ h}$ 制得美拉德反应产物,以 $1\%$ 添加量加入空白亚麻籽油中,并在 $40^\circ\text{C}$ 条件下存放 $20 \text{ d}$ ,考察过氧化值的变化情况。过氧化值测定按GB/T 5009.37—2003进行。

#### 1.2.5 数据分析

使用Unscramber 9.0 软件进行聚类分析和主成分分析;使用软件Origin 85 和软件SPSS 进行分析和绘图,所有数据均进行 $3$ 次平行试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同炒籽时间的亚麻籽油挥发性成分变化规律

经HS-SPME-GC-MS分析,亚麻籽油中共分离鉴定出 $69$ 种化合物,不同炒籽时间的亚麻籽油样品中分别分离出的挥发性物质数量有所不同,结果见图1。

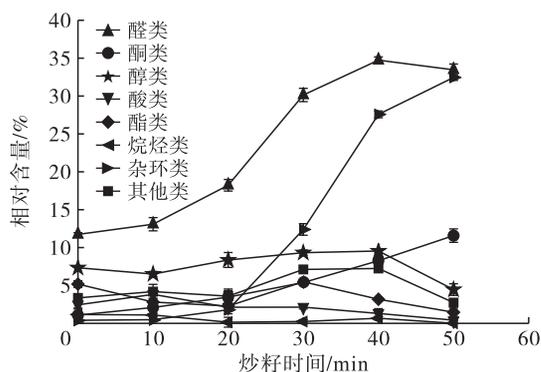


图1 不同炒籽时间亚麻籽油中各类挥发性化合物的变化

由图1可知,整体挥发性物质种类与各自含量范围为:19种醛类(11.73%~34.75%)、9种酮类(1.07%~11.57%)、15种醇类(4.45%~9.54%)、6种酸类(0.41%~3.81%)、4种酯类(1.45%~5.48%)、3种烷烃类(0%~1.16%)、11种杂环类(0.39%~33.89%)以及2种其他类挥发性物质(2.73%~7.24%)。整体来看,炒籽亚麻籽油特征香气成分变化主要与醛类、酮类、醇类和杂环类化合物有

关,且随着炒籽时间的延长,亚麻籽油挥发性成分种类逐步增多,炒籽30~40 min时亚麻籽油形成较多有利的挥发性香气物质,但到50 min时由于热降解反应导致挥发性化合物种类有所减少。所有这些挥发性物质对亚麻籽油特征香气的形成有着贡献作用。

## 2.2 亚麻籽油美拉德源特征香气形成的前体物质

### 2.2.1 炒籽过程中亚麻籽游离氨基酸含量的变化

亚麻籽在炒籽过程中的氨基酸变化情况见表1。由表1可知,不同炒籽时间(0~50 min)的亚麻籽中总的游离氨基酸含量从4.173 mg/g降至0.791 mg/g。在亚麻籽样品的游离氨基酸初始含量中,精氨酸含量最高,为1.035 mg/g,丙氨酸、酪氨酸和赖氨酸含量处于0.5~1 mg/g之间,而谷氨酸、缬氨酸和苯丙氨酸含量则处于0.1~0.5 mg/g之间。这些氨基酸在热反应过程中可能涉及Maillard反应、Strecker降解以及脱羧或脱氨等反应,最终形成的挥发性香气物质的种类及含量也会存在较大差异<sup>[8-9]</sup>。

表1 不同炒籽时间亚麻籽中游离氨基酸组成及含量

氨基酸	氨基酸含量/(mg/g)					
	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
天冬氨酸(Asp)	0.009 <sup>bc</sup>	0.018 <sup>d</sup>	0.010 <sup>c</sup>	0.009 <sup>bc</sup>	0.008 <sup>b</sup>	0.004 <sup>a</sup>
谷氨酸(Glu)	0.380 <sup>f</sup>	0.141 <sup>e</sup>	0.123 <sup>d</sup>	0.115 <sup>c</sup>	0.101 <sup>b</sup>	0.098 <sup>a</sup>
丝氨酸(Ser)	0.001 <sup>b</sup>	0.005 <sup>d</sup>	0.000 <sup>a</sup>	0.004 <sup>c</sup>	0.000 <sup>a</sup>	0.000 <sup>a</sup>
组氨酸(His)	0.011 <sup>c</sup>	0.131 <sup>f</sup>	0.094 <sup>e</sup>	0.065 <sup>d</sup>	0.008 <sup>b</sup>	0.004 <sup>a</sup>
甘氨酸(Gly)	0.094 <sup>a</sup>	0.107 <sup>d</sup>	0.129 <sup>e</sup>	0.103 <sup>c</sup>	0.098 <sup>b</sup>	0.105 <sup>c</sup>
苏氨酸(Thr)	0.009 <sup>c</sup>	0.015 <sup>d</sup>	0.008 <sup>b</sup>	0.007 <sup>ab</sup>	0.009 <sup>c</sup>	0.006 <sup>a</sup>
精氨酸(Arg)	1.035 <sup>e</sup>	1.107 <sup>f</sup>	0.600 <sup>d</sup>	0.485 <sup>c</sup>	0.233 <sup>b</sup>	0.169 <sup>a</sup>
丙氨酸(Ala)	0.923 <sup>e</sup>	0.089 <sup>c</sup>	0.103 <sup>d</sup>	0.081 <sup>c</sup>	0.067 <sup>b</sup>	0.028 <sup>a</sup>
酪氨酸(Tyr)	0.623 <sup>f</sup>	0.557 <sup>e</sup>	0.435 <sup>d</sup>	0.135 <sup>c</sup>	0.042 <sup>b</sup>	0.010 <sup>a</sup>
半胱氨酸(Cys-s)	0.006 <sup>d</sup>	0.006 <sup>d</sup>	0.004 <sup>c</sup>	0.002 <sup>b</sup>	0.002 <sup>b</sup>	0.000 <sup>a</sup>
缬氨酸(Val)	0.102 <sup>c</sup>	0.093 <sup>b</sup>	0.103 <sup>c</sup>	0.092 <sup>b</sup>	0.108 <sup>d</sup>	0.053 <sup>a</sup>
甲硫氨酸(Met)	0.012 <sup>d</sup>	0.016 <sup>e</sup>	0.011 <sup>cd</sup>	0.009 <sup>c</sup>	0.006 <sup>b</sup>	0.001 <sup>a</sup>
苯丙氨酸(Phe)	0.112 <sup>c</sup>	0.095 <sup>d</sup>	0.080 <sup>a</sup>	0.082 <sup>b</sup>	0.086 <sup>c</sup>	0.085 <sup>c</sup>
异亮氨酸(Ile)	0.033 <sup>d</sup>	0.019 <sup>e</sup>	0.011 <sup>a</sup>	0.012 <sup>ab</sup>	0.016 <sup>b</sup>	0.064 <sup>c</sup>
亮氨酸(Leu)	0.088 <sup>f</sup>	0.049 <sup>e</sup>	0.032 <sup>d</sup>	0.027 <sup>c</sup>	0.019 <sup>b</sup>	0.009 <sup>a</sup>
赖氨酸(Lys)	0.649 <sup>f</sup>	0.607 <sup>e</sup>	0.568 <sup>d</sup>	0.481 <sup>c</sup>	0.311 <sup>b</sup>	0.146 <sup>a</sup>
脯氨酸(Pro)	0.086 <sup>c</sup>	0.053 <sup>d</sup>	0.053 <sup>d</sup>	0.032 <sup>c</sup>	0.027 <sup>b</sup>	0.009 <sup>a</sup>
总量	4.173 <sup>f</sup>	3.108 <sup>e</sup>	2.364 <sup>d</sup>	1.741 <sup>c</sup>	1.141 <sup>b</sup>	0.791 <sup>a</sup>

注:同行数字的不同字母上标表示差异显著,下同。

表2为不同炒籽时间亚麻籽中游离氨基酸的含量相对于初始含量的比值。由表2可知,整个炒籽阶段亚麻籽中游离氨基酸都有不同程度的消耗。炒籽结束时,氨基酸比值小于等于0.1的有丝氨酸、丙氨酸、酪氨酸、半胱氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸和脯氨酸;氨基酸比值小于0.5大于0.1的有天冬氨酸、谷

氨酸、组氨酸、精氨酸和赖氨酸;氨基酸比值小于1大于0.5的有苏氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸,氨基酸比值大于1的有甘氨酸和异亮氨酸。根据氨基酸的初始含量及比值变化,可初步认定天冬氨酸、组氨酸、精氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸和赖氨酸为炒籽亚麻籽油特征香气的主要氨基酸前体物质。

表2 不同炒籽时间亚麻籽中氨基酸比值

氨基酸	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
天冬氨酸(Asp)	1	2.00	1.11	1.00	0.89	0.44
谷氨酸(Glu)	1	0.37	0.32	0.30	0.26	0.26
丝氨酸(Ser)	1	5.00	0.00	4.00	0.00	0.00
组氨酸(His)	1	11.91	8.55	5.91	0.73	0.36
甘氨酸(Gly)	1	1.14	1.37	1.10	1.04	1.12
苏氨酸(Thr)	1	1.67	0.89	0.78	1.00	0.67
精氨酸(Arg)	1	1.07	0.58	0.47	0.23	0.16
丙氨酸(Ala)	1	0.10	0.11	0.09	0.07	0.03
酪氨酸(Tyr)	1	0.89	0.70	0.22	0.07	0.02
半胱氨酸(Cys-s)	1	1.00	0.67	0.33	0.33	0.00
缬氨酸(Val)	1	0.91	1.01	0.90	1.06	0.52
甲硫氨酸(Met)	1	1.33	0.92	0.75	0.50	0.08
苯丙氨酸(Phe)	1	0.85	0.71	0.73	0.77	0.76
异亮氨酸(Ile)	1	0.58	0.33	0.36	0.48	1.94
亮氨酸(Leu)	1	0.56	0.36	0.31	0.22	0.10
赖氨酸(Lys)	1	0.94	0.88	0.74	0.48	0.22
脯氨酸(Pro)	1	0.62	0.62	0.37	0.31	0.10

### 2.2.2 挥发性香气成分与游离氨基酸相关性分析

为进一步验证炒籽亚麻籽油挥发性香气成分的前体氨基酸,采用偏最小二乘分析(PLSR)对不同炒籽时间亚麻籽中游离氨基酸和挥发性香气成分的相关性进行分析。建立的PLSR模型共包含两个主成分,其交叉验证解释方差为91%,因此建立了PC1~PC2的相关分析模型,结果见图2。

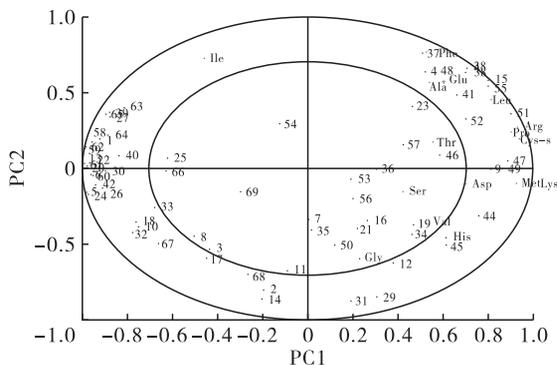


图2 亚麻籽中游离氨基酸与挥发性成分之间的相关性分析<sup>[10]</sup>

由图2可知,除苏氨酸、丝氨酸、缬氨酸和甘氨酸外,其他游离氨基酸位于50%和100%解释方差之间,表明它们能够很好地被PLSR模型所解释,并且天冬氨酸、组氨酸、谷氨酸、精氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸、半胱氨酸、脯氨酸、丙氨酸和赖氨酸等都位于相关载荷图的右侧,与之相对应的一些挥发性香气物质主要位于相关载荷图的左侧,而且以醛类、酮类

和杂环类挥发性物质为主。因此,主要氨基酸的减少量和亚麻籽油特征香气的生成量在相关载荷图中可以明显地反映出来,也说明这些氨基酸的变化与亚麻籽油特征性香气的形成具有相关性,结合表1炒籽过程中亚麻籽游离氨基酸含量的变化分析结果,可以进一步确定天冬氨酸、组氨酸、精氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸和赖氨酸为炒籽亚麻籽油特征香气的主要氨基酸前体物质。

### 2.2.3 炒籽过程中亚麻籽可溶性糖含量的变化

炒籽过程中亚麻籽的可溶性糖组成和含量见表3。由表3可知,亚麻籽中可溶性糖主要包括含量相对较少的海藻糖、木糖、阿拉伯糖、鼠李糖,以及含量相对较多的半乳糖、果糖和葡萄糖,其中,海藻糖、鼠李糖、阿拉伯糖和木糖的含量相对较低且变化不大,尽管半乳糖初始含量较高,但在整个炒籽过程中其含量变化不一且减少量不大。因此,上述可溶性糖可能不是参与亚麻籽油特征香气形成的主要物质。随着炒籽的进行,葡萄糖和果糖呈现出先增加后降低的变化趋势,炒籽30 min后的亚麻籽样品中,这两种可溶性糖含量显著降低,这种现象可能是其前体物质的分解和美拉德反应并存导致,结合前期研究内容可知,炒籽30~40 min的亚麻籽油特征香气浓郁。因此,初步推断葡萄糖和果糖可能是炒籽亚麻籽油特征香气形成的重要前体物质,可为亚麻籽油挥发性香气物质的形成提供碳源。

表3 不同炒籽时间亚麻籽可溶性糖含量和组成分析

可溶性糖	可溶性糖含量/(mg/g)					
	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
海藻糖	0.062 <sup>b</sup>	0.137 <sup>c</sup>	0.156 <sup>d</sup>	0.000 <sup>a</sup>	1.091 <sup>c</sup>	0.000 <sup>a</sup>
鼠李糖	0.000 <sup>a</sup>	0.089 <sup>b</sup>	0.764 <sup>d</sup>	0.462 <sup>c</sup>	0.000 <sup>a</sup>	0.823 <sup>c</sup>
阿拉伯糖	1.041 <sup>c</sup>	1.454 <sup>d</sup>	0.000 <sup>a</sup>	2.095 <sup>e</sup>	0.000 <sup>a</sup>	0.608 <sup>b</sup>
半乳糖	4.951 <sup>e</sup>	5.653 <sup>f</sup>	2.999 <sup>d</sup>	2.617 <sup>c</sup>	1.678 <sup>a</sup>	2.406 <sup>b</sup>
葡萄糖	11.402 <sup>b</sup>	14.991 <sup>d</sup>	22.144 <sup>e</sup>	46.633 <sup>f</sup>	12.190 <sup>c</sup>	8.900 <sup>a</sup>
木糖	0.389 <sup>b</sup>	0.459 <sup>c</sup>	0.000 <sup>a</sup>	0.000 <sup>a</sup>	0.000 <sup>a</sup>	0.000 <sup>a</sup>
果糖	9.330 <sup>e</sup>	14.310 <sup>f</sup>	4.500 <sup>d</sup>	3.980 <sup>c</sup>	0.894 <sup>a</sup>	1.306 <sup>b</sup>
总量合计	27.18 <sup>e</sup>	37.09 <sup>d</sup>	30.56 <sup>c</sup>	55.79 <sup>f</sup>	15.85 <sup>b</sup>	14.04 <sup>a</sup>

### 2.2.4 挥发性香气成分与可溶性糖相关性分析

同样,为进一步验证炒籽亚麻籽油挥发性香气成分的前体物质,采用 PLSR 对不同炒籽时间亚麻籽中可溶性糖和 GC-MS 数据的相关性进行分析。建立的 PLSR 模型共包含两个主成分,其交叉验证解释方差为 93%,因此建立了 PC1~PC2 的相关分析模型,结果见图 3。

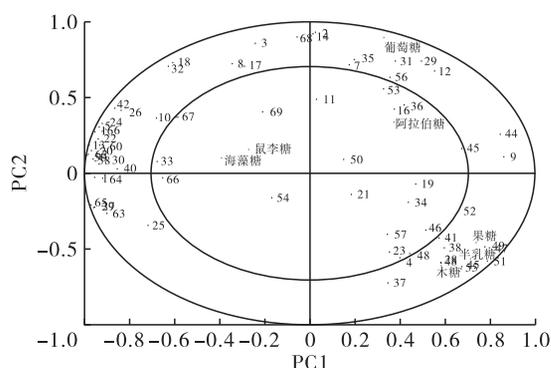


图3 亚麻籽中可溶性糖及挥发性成分分布之间的相关性分析<sup>[10]</sup>

由图 3 可知,除阿拉伯糖、鼠李糖和海藻糖外,其他可溶性糖也位于 50% 和 100% 解释方差之间,并且都位于相关载荷图的右侧,与之相对应的一些挥发性香气物质位于相关载荷图的左侧,而且同样以醛类和杂环类挥发性物质为主,结合表 3 可知,木糖和半乳糖相比葡萄糖和果糖含量变化不明显。因此,可以认定葡萄糖和果糖为炒籽亚麻籽油挥发性香气的主要前体物质,并与炒籽亚麻籽油特征香气具有明显相关性,进一步证实了前面的推断结论。

### 2.3 亚麻籽油模式美拉德反应体系的建立及抗氧化试验

#### 2.3.1 美拉德模式反应体系的建立

通过前期的研究分析,选取 6 种氨基酸(天冬氨酸、组氨酸、精氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸和赖氨酸)和 2 种糖类(葡萄糖和果糖),分别进行模式美拉德反应,共 12 组,每一反应重复 2 次。亚麻籽油模式

美拉德反应主要挥发性成分分析见表 4。

表4 模式美拉德反应主要挥发性成分分析

化合物	平均相对含量/%	模式反应体系
辛醛	0.98 ± 0.41	2/3/4/6
壬醛	2.34 ± 0.08	2/3/4/5/6
E-2-丁烯醛	0.98 ± 0.03	4/6/8/12
E-2-辛烯醛	5.19 ± 0.64	1/2/4/5/6/7
(E,E)-2,4-庚二烯醛	4.88 ± 0.71	2/3/4/6/8/9/10
己醇	1.22 ± 0.06	1/2/3/4/5/8/10
辛醇	0.36 ± 0.03	3/6
3-甲基-1-丁醇	0.82 ± 0.05	2/4/5/6
2-乙基-1-己醇	0.43 ± 0.12	2/3/4/5/6
2-甲基-2,3-戊二醇	1.33 ± 0.33	5/7
苯乙醇	0.87 ± 0.48	2/3
乙酸	2.11 ± 0.91	3/5/6
2-丁酮	0.88 ± 0.32	2/3/4/5
己酮	3.62 ± 0.98	3/4/5/7
3-羟基-2-丁酮	1.22 ± 0.08	5/7/9/11/12
呋喃酮	2.22 ± 0.17	5/6/7/9/11
乙酸乙酯	3.46 ± 1.01	2/4/6/7
乙酸己酯	0.85 ± 0.03	1
2-甲基吡嗪	2.16 ± 0.04	1/2/5/6/7
2,5-二甲基吡嗪	5.88 ± 0.86	1/2/5
三甲基吡嗪	4.17 ± 0.07	1/2/5/7/11
5-羟甲基糠醛	0.88 ± 0.16	1/3/5/6/7/9/11
2,5-二甲酰基呋喃	1.41 ± 0.08	2/3/4/7/9

注:不同模式美拉德反应体系,1~6 分别是精氨酸(Arg)、天冬氨酸(Asp)、赖氨酸(Lys)、甲硫氨酸(Met)、亮氨酸(Leu)、组氨酸(His)与葡萄糖的模拟体系;7~12 是以上顺序氨基酸与果糖的模拟体系。

由表 4 可知,亚麻籽中游离氨基酸无论与葡萄糖还是果糖在加热条件下发生美拉德反应<sup>[11]</sup>,都有大量的挥发性物质产生,其中多数产物已在亚麻籽油中被发现,并对亚麻籽油特征香气的形成具有重要贡献,同时也说明炒籽过程促进了亚麻籽中美拉

德反应的发生,生成更多挥发性香气物质。从模式美拉德反应体系检测出的醛类物质主要包括直链醛和烯醛等,如含量较高的壬醛和 *E*-2-辛烯醛等,以上挥发性物质除了来源于模式反应体系外,还可能来源于一些过氧化物的裂解或者长链不饱和醛氧化降解的短链醛<sup>[12]</sup>。由模式反应体系可知,醛类挥发性物质主要来源于天冬氨酸、赖氨酸、甲硫氨酸、组氨酸与葡萄糖或果糖的反应。

### 2.3.2 亚麻籽油模式美拉德反应体系的抗氧化试验

#### 2.3.2.1 美拉德反应底物对亚麻籽油抗氧化的影响(见图4)

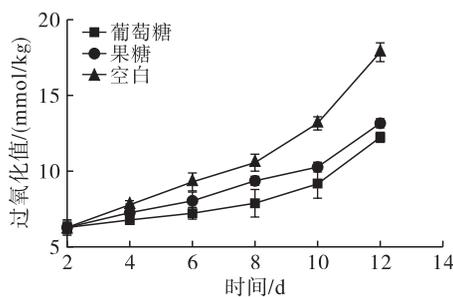


图4 葡萄糖和果糖对亚麻籽油过氧化值的影响

由图4可知,葡萄糖的反应产物对亚麻籽油的抗氧化效果明显优于果糖的抗氧化效果。然而,用葡萄糖作为还原糖时亚麻籽油颜色相比用果糖作为还原糖时的略深,这可能是美拉德反应形成部分色素导致。研究表明多数美拉德反应产物具有消除过氧化物的能力<sup>[13]</sup>,而经脱色处理后的美拉德反应产物清除过氧化物能力却明显下降,这说明美拉德反应产物中的色素物质具有一定抗氧化的作用;另外,与植物油香气相关的一系列含 N、S 的杂环化合物也可能具有抗氧化性。

#### 2.3.2.2 不同模式反应体系对亚麻籽油抗氧化的影响(见图5)

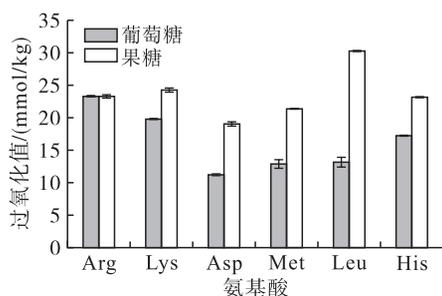


图5 不同模式反应体系对亚麻籽油过氧化值的影响

不同的底物组合(可溶性糖+氨基酸)产生的模式反应体系产物不同,因此,对亚麻籽油过氧化值的影响也就不同(见表4)。由图5可知,除“葡萄糖+Arg”模式反应体系外,在20d时,其余葡萄糖与氨基酸模式反应体系的抗氧化作用均优于果糖与氨基

酸的抗氧化作用,其中“葡萄糖+Asp”体系抗氧化效果最为显著。结合表4可知,该模式反应体系主要产生杂环类和醛类挥发性物质,这些物质不仅给亚麻籽油提供特征香气,还具有一定抗氧化作用,一定程度上可以延长亚麻籽油保质期。

### 3 结论

通过分析不同炒籽时间亚麻籽中的游离氨基酸和可溶性糖变化,初步确定亚麻籽油特征香气前体物质主要与天冬氨酸、组氨酸、精氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸、赖氨酸及葡萄糖、果糖有关;经模式美拉德反应验证表明炒籽亚麻籽油特征香气成分主要来自炒籽过程中的美拉德反应,其反应产物不仅给亚麻籽油提供特征性香气物质,还具有延长亚麻籽油保质期的作用,其中葡萄糖的反应产物对亚麻籽油的抗氧化效果明显优于果糖的抗氧化效果,并且“葡萄糖+天冬氨酸”体系抗氧化效果最为显著。

#### 参考文献:

- [1] 王达,吴崇仪. 我国油用亚麻原产地管见[J]. 农业考古,1983(2): 261-265.
- [2] MAZZA G, BILIDAERIS C G. Functional properties of flax seed mucilage [J]. J Food Sci, 1989(54): 1302-1305.
- [3] 胡鑫尧. 亚麻种子及麻屑的综合利用[J]. 中国麻业, 2003, 25(5): 235-238.
- [4] 董广彬,李鹏,姜俊. 食用植物油中苯并芘检测结果分析[J]. 粮油加工, 2009(7): 67-68.
- [5] 何东平,王兴国,刘玉兰. 油脂工厂设计手册[M]. 2版. 武汉:湖北科学技术出版社,2012.
- [6] 何东平. 浓香花生油制取技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2004:914.
- [7] 刘晓君. 炒籽对花生油风味和品质的影响[D]. 江苏无锡:江南大学,2011.
- [8] ADAMS A, KIMPE N D. Formation of pyrazines and 2-acetyl-1-pyrroline by *Bacillus cereus* [J]. Food Chem Toxicol, 2007, 101(3): 1230-1238.
- [9] 陈海光,黄敏,于立梅. 模式美拉德体系产物对油脂抗氧化性能的影响研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(20): 10898-10900.
- [10] 魏长庆. 新疆亚麻籽油特征香气成分鉴别及其产生机制研究[D]. 江苏无锡:江南大学,2015.
- [11] 双杨,何东平,周维贵,等. 用美拉德反应方法制备浓香油茶籽油的研究[J]. 农业机械, 2013(41): 37-39.
- [12] SHAHIDI F, RUBIN L J, DSOUZA L A. Meat flavor volatiles: a review of the composition, techniques of analysis, and sensory evaluation [J]. Crit Rev Food Sci, 1986, 24(2): 141-243.
- [13] 毛善勇,周瑞宝,马宇翔,等. 美拉德反应产物抗氧化活性[J]. 粮食与油脂, 2003(11): 15-16.