控制热氧化冷榨芝麻油的脂肪酸组成及挥发性成分分析

李会晓[1,2]，梁晋维[2]，宋莹蕾[1,2]，付桂明[1,2,3]，饶月亮[4]，万茵[1,2]

（1.南昌大学食品科学与技术国家重点实验室，江西南昌 330047）（2.南昌大学食品学院，江西南昌 330031）

（3.南昌大学中德食品工程中心，江西南昌 330047）（4.江西省农业科学院，江西南昌 330200）

摘要：本文采用气相色谱（GC）和固相微萃取-气相色谱-质谱联用（SPME-GC-MS）方法分析了控制热氧化前后冷榨芝麻油的脂肪酸组成和挥发性成分的变化情况。通过相对气味活度值（ROAV）评价各风味物质对芝麻油整体香气的贡献，并结合聚类分析确定控制热氧化后冷榨芝麻油中的关键风味物质。结果显示，样品中的脂肪酸主要有7种，包括3种饱和脂肪酸和4种不饱和脂肪酸，热氧化后冷榨芝麻油中的亚油酸及总不饱和脂肪酸的含量显著降低；柠檬烯和罗勒烯等烃类是冷榨芝麻油中的主要挥发性成分，其含量占风味物质总量的74.6%；热氧化后样品中的挥发性成分增加了10种，总峰面积是冷榨芝麻油风味物质总峰面积的2.68倍，3-甲基丁醛、癸醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛等醛类含量高达67.9%，是热氧化样品的主要挥发性成分，其中亚油酸的氧化产物(E,E)-2,4-癸二烯醛是热氧化冷榨芝麻油中最重要的风味物质。

关键词：冷榨芝麻油；控制氧化；脂肪酸；挥发性成分

文章篇号：1673-9078(2016)10-276-282 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.10.041

Analysis of Fatty Acid Composition and Volatile Components in Cold-pressed Sesame Oil after Controlled Thermal Oxidation

LI Hui-xiao[1,2], LIANG Jin-wei[2], SONG Ying-lei[1,2], FU Gui-ming[1,2,3], RAO Yue-liang[4], WAN Yin[1,2]

(1.State Key Laboratory of Food Science and Technology Nanchang University, Nanchang 330047, China)

(2.Food Science and Technology College, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(3.Sino-German Food Engineering Center, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

(4.Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang 330200, China)

Abstract: Gas chromatography (GC) and solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS) were used to analyze changes in the fatty acid composition and volatile components of cold-pressed sesame oil before and after controlled thermal oxidation. The contributions of volatile flavor compounds to the overall flavor of sesame oil were evaluated by the relative odor activity value (ROAV), and the cluster analysis (CA) method was employed to identify the key flavor compounds in cold-pressed sesame oil after controlled thermal oxidation. Seven fatty acids were identified in sesame oil, including three saturated fatty acids and four unsaturated fatty acids, and a significant decrease in the content of linoleic acid and total unsaturated fatty acids was observed in the cold-pressed sesame oil after thermal oxidation. Limonene and (Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene were the major volatile flavor compounds in cold-pressed sesame oil, and their content accounted for 74.6% of the total amount of volatile compounds. After thermal oxidation, there were ten additional volatile components found in the oxidized sesame oil, and the total peak area of the flavor compounds in the oxidized cold-pressed sesame oil was 2.68-fold that of cold-pressed sesame oil. Among them, the content of 3-methylbutanal, decanal, (E,E)-2,4-nonadienal, and (E,E)-2,4-decadienal accounted for 67.9% of the total volatile components and were thus predominant. Furthermore, (E,E)-2,4-decadienal, a product formed by the oxidation of linoleic acid, was the most important flavor compound in cold-pressed sesame oil after thermal oxidation.

Key words: cold-pressed sesame oil; controlled oxidation; fatty acids; volatile compounds

收稿日期：2015-10-28

基金项目：国家自然科学基金资助项目（31360391）

作者简介：李会晓（1989-），女，硕士研究生，研究方向：食品化学与食品

通讯作者：万茵（1976-），女，博士，副教授，研究方向：食品化学与食品安全

冷榨芝麻油色泽浅、风味清香淡雅、营养丰富，是目前国际上新开发的一种原料油。除作为天然、绿色、健康的食用油外，还是高级化妆品用油和医药用油，具有良好的发展前景，适合人们对绿色健康食品的要求[1]。目前，国内对于芝麻香油挥发性成分的研究较为广泛，而对于冷榨芝麻油的研究主要涉及冷榨芝麻油的功能性、稳定性和抗氧化性等，关于其香气品质的研究较少，尚未见固相微萃取检测其香气成分的报道。

脂质是重要的风味前体物质之一。在热加工过程中，脂类物质经过氧化降解形成数百种挥发性成分，包括烃类、醛类、酮类、醇类、羧酸类、酯类、内酯类以及烷基呋喃类等。这些化合物不仅本身具有特殊香味，并且可与美拉德反应的中间产物以及食品中的其他组分相互作用，影响食品的整体风味[2]。国内外关于脂质对加热食品风味的影响的研究主要集中在脂质对动物源食品风味的影响[3~5]，而有关脂质对坚果、油料等风味影响的研究甚少。脂肪酸是脂质的主要组成部分，其组成及含量的差异会影响脂质氧化的程度，从而决定挥发性成分的种类及含量[6]。目前，研究主要以猪脂[7]、羊脂[8]、鸭脂[9]、鸡脂和牛脂等肉类脂肪控制氧化制备用于热反应肉味香精的氧化脂肪，而有关芝麻油等植物油控制氧化引起的脂肪酸与挥发性物质变化的研究较少，对于脂肪氧化是否能强化该品种特征香味仍无报道。芝麻是我国四大油料作物之一，脂质作为芝麻中含量较高的组分，其对芝麻香油独特浓郁香味的形成有何贡献，具有独特芝麻香味的物质是由哪些脂类前体物质通过何种反应产生是重要的研究课题。

本文以冷榨芝麻油为原料，对比分析了控制热氧化前后冷榨芝麻油的脂肪酸与挥发性成分变化，这将对冷榨芝麻油特征香气成分组成、芝麻油脂成分对芝麻香油特征香味的贡献研究以及具有纯正炒芝麻香味的芝麻香精的制备提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

芝麻原料：金黄麻，取自江西省农业科学院；正己烷、甲醇、氢氧化钾均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

电子天平，上海精密科学仪器有限公司；电热恒温水浴锅，上海讯大机电仪器仪表有限公司；Eppendorf5810R台式高速冷冻离心机，德国Eppendorf公司；WD-12氮吹仪，杭州奥盛仪器有限公司；50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头，美国Supelco公司；气相色谱仪GC-2010日本岛津公司；气相色谱质谱联用仪，Agilent 7890/7000A美国Agilent公司；AZ-B 301家用智能榨油机，青岛澳柯玛生活电器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理

冷榨芝麻油：芝麻原料经挑选除杂后，采用 AZ-B 301 型家用榨油机直接螺旋压榨制得。

1.3.1.1 冷榨芝麻油样品

量取 2 mL 冷榨芝麻油于顶空瓶中密封保存。

1.3.1.2 冷榨芝麻油热氧化样品

在装有水银温度计的三颈烧瓶中加入冷榨芝麻油 15 mL，于120 ℃下磁力搅拌加热15 min，加热结束后量取2 mL置于顶空瓶中密封保存。（注：本文所采用的热氧化条件是在本实验室对芝麻和芝麻粕热反应产香条件优化实验的基础上所选用的。）

1.3.2 氧化及未氧化冷榨芝麻油脂肪酸组成的测定

脂肪酸甲酯化方法：参考 GB/T 17376-2008 动植物油脂脂肪酸甲酯的制备，并做适当修改。称取 30 mg 芝麻油样品，加 2 mL 正己烷溶解，然后添加 0.4 M 的氢氧化钾甲醇溶液皂化 20 min 后取上层清液待测。

气相色谱条件：色谱柱 DB-23（30 m×0.32 mm×0.25 μm）；进样口温度 260 ℃；分流比 10:1；检测器温度 260 ℃；升温程序：120 ℃/min →6.5 ℃/min →170 ℃→2.75 ℃/min→230 ℃/12 min；载气线速度：40 cm/s。

定性定量分析：通过与脂肪酸甲酯标准对照定性，峰面积归一法计算样品中脂肪酸成分相对百分含量。采用 Origin 软件对数据进行统计分析，SPSS 19.0 软件对数据进行方差显著性分析，结果采用平均值±标准差形式。

1.3.3 氧化及未氧化冷榨芝麻油中挥发性化合物的测定

采用SPME-GC-MS法分析检测氧化及未氧化冷榨芝麻油中的挥发性风味物质。

1.3.3.1 固相微萃取

将加有样品的顶空瓶置于 60 ℃水浴平衡 20 min 后插入萃取头，顶空萃取 1 h 后取出立即插入气相色谱仪进样口，热解析 6 min。

1.3.3.2 GC-MS 条件

气相色谱的工作参数：色谱柱：HP-5MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；载气：氦气；流速：0.8 mL/min；

升温程序：36 ℃/5 min→3 ℃/min→100 ℃/15 min→8 ℃/min→180 ℃/10 min；进样口温度为 250 ℃。

质谱条件：离子源：电子轰击（EI）；检测器电压：70 eV；传输线温度：280 ℃；离子源温度：230 ℃；四级杆温度：150 ℃；质量扫描范围：28~500 u。

1.3.4 挥发性成分的鉴定及定量分析

1.3.4.1 定性分析

未知化合物通过计算机检索同时与NIST library质谱库中的化合物进行匹配并结合有关文献进行鉴定，仅当匹配度超过80%的结果才予以报道。

1.3.4.2 定量分析

由峰面积归一化法求得各风味物质的相对百分含量，采用 SPSS 19.0 统计软件对两种样品中挥发性成分的 ROAV 值进行聚类分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化及未氧化冷榨芝麻油脂肪酸组成的分析

本文采用气相色谱法分析了氧化前后冷榨芝麻油的脂肪酸组成和含量，结果见表1。

表 1 冷榨芝麻油主要脂肪酸组成

Table 1 Composition of major fatty acids in cold-pressed sesame oil

脂肪酸	名称	未氧化冷榨芝麻油/%	热氧化冷榨芝麻油/%
16:0	棕榈酸	7.94±0.12[a]	8.17±0.11[b]
18:0	硬脂酸	4.55±0.13	4.57±0.11
18:1-9c	油酸	42.50±0.01	42.92±0.35
18:2-9c12c	亚油酸	43.78±0.15	43.17±0.62
18:3n-3	亚麻酸	0.23±0.01	0.22±0.01
20:0	花生酸	0.50±0.07	0.49±0.02
20:1	二十碳一烯酸	0.19±0.01	0.19±0.01
SFA	饱和脂肪酸	12.99±0.09[a]	13.22±0.15[b]
UFA	不饱和脂肪酸	86.71±0.14	86.50±0.30

注：表中不同字母表示氧化前后脂肪酸含量的差异显著（p<0.05）。

在氧化与未氧化冷榨芝麻油样品中检测到的脂肪酸有7种，包括3种饱和脂肪酸和4种不饱和脂肪酸。棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸是组成芝麻油样品的主要脂肪酸，在冷榨芝麻油样品中占脂肪酸总量的98.77%。控制热氧化后的芝麻油样品中亚油酸、亚麻酸及总不饱和脂肪酸的含量降低，棕榈酸、硬脂酸、油酸和总饱和脂肪酸的含量升高。这是因为在加热氧化过程中多不饱和脂肪酸容易发生氧化、裂解等反应，不饱和脂肪酸的双键或三键发生断裂，转化成具有相同碳原子数或更短链的单不饱和脂肪酸或者饱和脂肪酸[10]。

2.2 氧化及未氧化冷榨芝麻油中挥发性化合物分析

冷榨芝麻油和控制热氧化芝麻油的气-质总离子流图如图1所示。

采用 SPME-GC-MS 技术对冷榨芝麻油及控制热氧化的芝麻油中的挥发性成分进行提取分离分析测定，未知化合物通过计算机检索与 NIST 质谱库中相应化合物的匹配度并结合相关文献报道进行判定，共检测出 34 种化合物，包括 16 种冷榨芝麻油挥发性成分和 26 种芝麻油控制氧化挥发性成分，采用面积归一化法定量计算各化合物的相对含量。

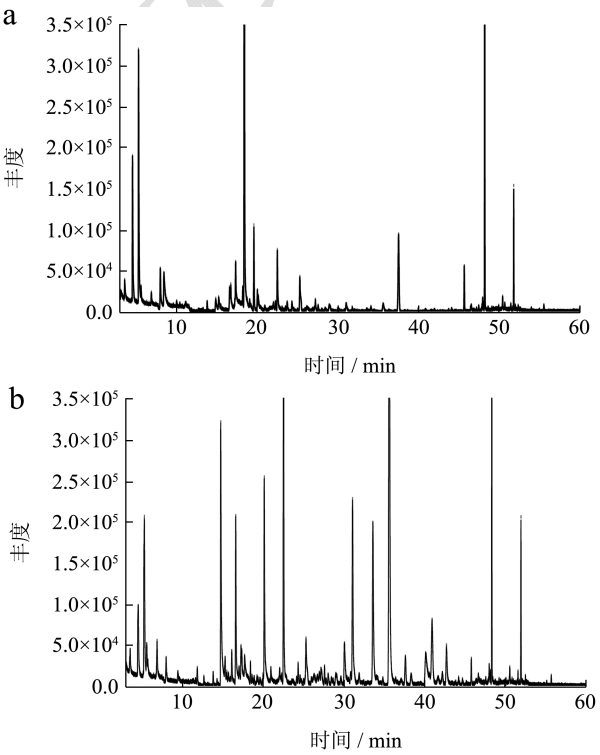


图1 冷榨芝麻油挥发性成分和氧化挥发性成分总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of the volatile compounds and volatile controlled oxidation components observed in cold-pressed sesame oil

2.2.1 热氧化前后冷榨芝麻油挥发性物质对比分析

HS-SPME-GC-MS分离鉴定出的控制热氧化前后冷榨芝麻油中的挥发性化合物的种类及总峰面积见表2。

对比冷榨芝麻油和控制氧化后芝麻油的主要挥发

性成分（表 2），发现两种样品在挥发性成分的组成上存在较大差异，含量的差别也较为明显。在冷榨芝麻油样品中检测出的挥发性成分共有 16 种，最多的是烃类、醛类以及醇类，其含量分别占风味物质总量的 74.6%、13.61%和 7.03%，这些化合物主要是香气前体在酶的作用下通过生物合成途径生成或是在室温下由脂质组分自动氧化产生。与氧化前相比，控制热氧化后芝麻油的挥发性成分总数增加了 10 种，醛类、醇类、烯烃类和杂环类化合物是样品香气的主要组成部分，此外还含有酮类和酯类香味物质。其中醛类化合物阈值较低，具有脂肪香气，是热氧化芝麻油香气的主要部分（67.9%），这与高亚油酸含量的杏仁油热氧化挥发性成分的研究结果一致[11]。油酸和亚油酸是芝麻油中最丰富的两种不饱和脂肪酸，在冷榨芝麻油脂控制热氧化过程中这些高比例的不饱和脂肪酸氧化产生具有特异性风味的醛类、醇类、酮类、脂肪烃类和酯类等，如醇类和烷醛类分别从热氧化前的 3 种和 4 种增加到 5 种和 6 种，7 种烯醛、1 种酮、1 种酯和 1 种噻唑在冷榨芝麻油中未被检出而在控制热氧化的油样中存在，这些物质在决定芝麻香油的特征风味上起着重要作用。烃类物质的数量从 8 种减少到 4 种，相对百分含量和峰面积也出现大幅降低，这是因为在冷榨芝麻油中检测到的烃类物质多为烯烃，如柠檬烯、罗勒烯和萜品油烯等，它们主要是在芝麻生长过程中通过生物合成途径生成，属于单萜类化合物，性质极不稳定，故加热对其有很大影响。

表 2 冷榨芝麻油、控制热氧化芝麻油挥发性化合物的种类和总峰面积

Table 2 Types and total peak areas of volatile compounds in cold-pressed sesame oil and the sesame oil after thermal oxidation

风味物质	冷榨芝麻油			热氧化芝麻油		
	种类	相对含量/%	面积	种类	相对含量/%	面积
醇类	3	7.03	446922	5	24.28	4134701
烷醛类	4	13.61	865790	6	7.51	1278384
烯醛类	0	-	-	7	60.39	10283887
酮类	0	-	-	1	0.40	101374
酯类	0	-	-	1	0.60	67580
呋喃类	1	4.77	303633	1	5.10	867884
噻唑	0	-	-	1	0.17	28418
烃类	8	74.60	4745401	4	1.56	266317
总计	16	100	6361746	26	100	17028545

从表 2 氧化前后样品中挥发物的总峰面积可以看出，风味物质的总量明显增加。控制热氧化芝麻油中风味物质的总峰面积是冷榨芝麻油风味物质总峰面积的 2.68 倍，生成了更多的挥发性化合物，这从趋势上说明脂肪氧化对芝麻油风味的重要影响。

受热油脂中香味产生的机理主要为类脂的氧化。由热引起的氧化产物与室温下典型的类脂氧化产物不同，这些不同可从动力学上找到解释。每一化学反应有其独特的活化能，因此在某一温度有其一定的反应速度。这样发生于油中的各种反应及形成的挥发物决定于过程的温度。另外，与室温氧化相比，控制热氧化具有更不规则的特点。高温使脂肪酸上更多的位置发生氧化，这样就会产生范围更为广泛的最终产物。已经鉴定出的挥发物主要有醇、醛、碳氢化合物、酮、酯和其他化合物如戊基呋喃、噻唑等。

2.2.2 氧化及未氧化冷榨芝麻油关键风味化合物的聚类分析

通过GC-MS检测到的挥发性物质的含量并不能反应该种化合物对整体香气贡献的大小，还需结合其阈值进行分析，只有将二者结合在一起才能作出客观的评价。气味活度值（OAV）是指香气化合物的浓度与该化合物的香气阈值之比，可以量化某一化合物的香气贡献。但由于样品所包含的挥发性成分复杂，绝对定量非常繁琐，故采用相对气味活度值（ROAV）评价各挥发性风味物质对总体风味的贡献。两种芝麻油样品中挥发性成分的相对百分含量及ROAV值见表 3。

由表 3 可知，氧化与未氧化冷榨芝麻油的挥发性物质组成及含量存在显著差异。在未氧化的冷榨芝麻油中含量最高的组分是柠檬烯（60.93%），确定其 ROAV 值为 100，它是由羟基酸在酶的催化作用下通过异戊二烯途径生成，可赋予冷榨芝麻油香甜气味。己醛是冷榨芝麻油样品中唯一一种 ROAV 值大于 1 的化合物，是其关键风味物质。虽然十四烷醛的 ROAV 值小于 1，但其阈值较低，因此对风味的贡献也比较突出。确定热氧化冷榨芝麻油样品中(E,E)-2,4-癸二烯醛（42.64%）的相对气味活度值 $ROAV_{max}$=100，计算其他挥发性组分的 ROAV 值（表 3）。结果显示，(E,E)-

2,4-壬二烯醛的 ROAV 值大于 1，是组成芝麻油浓郁香味的关键风味物质；同时，癸醛、3-甲基丁醛、1-辛烯-3-醇、(E)-2-庚烯醛和 2-戊基呋喃对芝麻油整体风味具有重要的修饰作用（0.1≤ROAV<1），在炒芝麻香气成分的相关研究中均检测到这些物质的存在[13]。其中，以亚油酸的一级氧化产物(E,E)-2,4-癸二烯醛的峰面积和 ROAV 值变化最为显著，其对热氧化芝麻油香气的贡献最为重要。

表 3 芝麻油中挥发性物质组成和相对气味活度值

Table 3 Composition and ROAV of volatile flavor compounds in sesame oil

类别	化合物名称	保留时间/min	感官阈值[12]/(μg/kg)	冷榨芝麻油		热氧化芝麻油	
				峰面积百分含量/%	ROAV 值	峰面积百分含量/%	ROAV 值
醇类	1-辛烯-3-醇	16.156	1	-		0.83	0.14
	1-十一醇	20.17		-		6.44	
	反-2-十一烯醇	22.548	<500	5.14	>0.17	13.66	>0.004
	2,3-二氢-2-甲基-1H-茚-1-醇	28.964		2.02		0.70	
	(E,E)-8,10-十二碳-1-醇	42.673		-		2.66	
	雪松醇	50.491		0.65			
烷醛类	3-甲基丁醛	3.614	0.2	-		0.95	0.78
	苯甲酰甲醛水合物	4.609		10.98		3.80	
	己醛	6.93	4.5~5	0.71	2.34	1.23	0.04
	4-甲基己醛	11.901		-		0.48	
	苯甲醛	14.907	350~3500	1.47	0.007~0.07	-	
	十四烷醛	17.297	14	0.45	0.54	0.53	0.006
	癸醛	27.614	0.1	-		0.51	0.84
烯醛类	5-乙基环戊-1-烯甲醛	12.713				0.18	
	(E)-2-庚烯醛	14.793	13	-		9.65	0.12
	(E,E)-2,4-庚二烯醛	17.741	15.4	-		0.67	0.007
	(E,E)-2,4-壬二烯醛	28.058	0.09	-		0.61	1.12
	(E,E)-2,4-癸二烯醛	35.597	0.07	-		42.64	100
	(Z)-7-十六碳烯醛	40.092		-		2.50	
	(Z)-14-甲基-8-十六碳烯-1-缩醛	40.885		-		5.74	
酮类	3-壬烯-2-酮	24.348		-		0.60	
酯类	甲酸辛酯	20.994		-		0.40	
呋喃类	糠醛	8.484	3000~23000	4.77	0.003~0.03	-	
	2-戊基呋喃	16.651	6	-		5.10	0.14
噻唑	苯并噻唑	28.47	80	-		0.17	0.0003
烃类	1,2,4-三甲基苯	15.262		1.08		-	
	柠檬烯	18.464	10	60.93	100	0.51	0.008
	罗勒烯	19.637		6.07		-	
	萜品油烯	20.068		3.02		-	
	别罗勒烯	24.348		1.25		-	
	2,6-二甲基-6-（4-甲基-3-戊烯基）-双环[3.1.1]庚-2-烯	45.729		5.24		0.63	
	(+)-环异洒剔烯	48.006		-		0.07	
	(+)-环苜蓿烯	48.012		0.65		-	
	二十烷	48.095		0.33		0.35	

注：-未检出该种物质；已扣除硅氧烷等杂质峰的影响。

表 4 芝麻油中重要挥发性物质的相对气味活度值及呈味分析

Table 4 Relative odor activity value and flavor analysis of important volatile compounds in sesame oil

重要挥发性化合物	感官描述	冷榨芝麻油 ROAV 值	热氧化芝麻油 ROAV 值
1-辛烯-3-醇	浓重药草香气		0.14
3-甲基丁醛	稀释后具有愉快水果香气		0.78
己醛	青香、叶香、果香、木香	2.34	0.04
癸醛	柠檬油、玫瑰样和蜡香的后韵		0.84
十四烷醛	强烈的脂肪气息、鸢尾样气味	0.54	0.006
(E)-2-庚烯醛	青草香气及刺激臭		0.12
(E,E)-2,4-壬二烯醛	强烈的花果和油脂气，鸡汤香		1.12
(E,E)-2,4-癸二烯醛	桔子和甜橙香气，脂肪气		100
2-戊基呋喃	花生、坚果、咖啡、可可、霉味、土豆样香气		0.14
柠檬烯	近似柠檬香	100	0.008

注：部分挥发性物质在冷榨芝麻油样品中未检出，其 ROAV 值为 0。

表 4 列出了不同芝麻油样品中相对重要挥发性物质的相对风味强度及其感官特征[12]。从表 4 可以看出，两种芝麻油的关键风味物质组成存在显著差异，冷榨芝麻油中的关键风味物质，对热氧化芝麻油的风味并没有很大贡献。这是因为冷榨制油属于物理方法，原料没有经过常规焙炒过程，制得的芝麻油气味淡薄，具有芝麻原本的风味。而控制热氧化芝麻油的风味主要以脂肪香气为主，醛类是风味物质的主要构成部分，由脂肪氧化降解产生。如(E,E)-2,4-癸二烯醛、(E)-2-庚烯醛是亚油酸的氧化降解产物，具有油脂味和水果香气，对芝麻油的风味具有重要贡献。其他的醛类如 3-甲基丁醛、癸醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛等也具有多种香气特征，如油脂香、鸡脂味和水果香味。此外，对热氧化芝麻油风味起到重要作用的物质还有 1-辛烯-3-醇和 2-戊基呋喃，两者均是亚油酸氢过氧化物的降解产物。其中 1-辛烯-3-醇具有蘑菇香、药草香以及油腻的气味，2-戊基呋喃具有花生、坚果、咖啡和可可样香气。柠檬烯主要存在于果蔬等植物性食品中，具有类似柠檬的香味，由于其性质不稳定，热氧化后其含量急剧降低，且阈值较高，因此对热氧化芝麻油风味的贡献不大。

对表 4 中的 10 种重要挥发性化合物的 ROAV 值数据进行聚类分析，结果见图 2a。由于(E,E)-2,4-癸二烯醛的 ROAV 值远远大于其他物质，根据此树状图难以直观表达聚类情况，故将除(E,E)-2,4-癸二烯醛外的 9 种化合物再次进行聚类分析，结果见图 2b。可将这些物质分成 3 类，第一类包括：1-辛烯-3-醇、己醛、十四烷醛、(E)-2-庚烯醛、2-戊基呋喃、柠檬烯；第二类包括：3-甲基丁醛、癸醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛；第三类包括：(E,E)-2,4-癸二烯醛。未氧化冷榨芝麻油中的重要风味物质均属于第一类物质，ROAV 值也显著高于氧化冷榨芝麻油。第二类和第三类挥发性物质在未氧化的冷榨芝麻油样品中均未检测到，但在氧化芝麻油中大量存在，说明它们是芝麻油控制热氧化的主要产物。(E,E)-2,4-癸二烯醛的香气活度值最高，是区分两种芝麻油最为重要的化合物，该物质对炒花生、焙烤杏仁的风味也具有重要作用[14]。根据脂肪酸分析结果及相关研究可知，亚油酸作为(E,E)-2,4-癸二烯醛的前体物质，是影响芝麻油整体香气的关键脂肪酸。

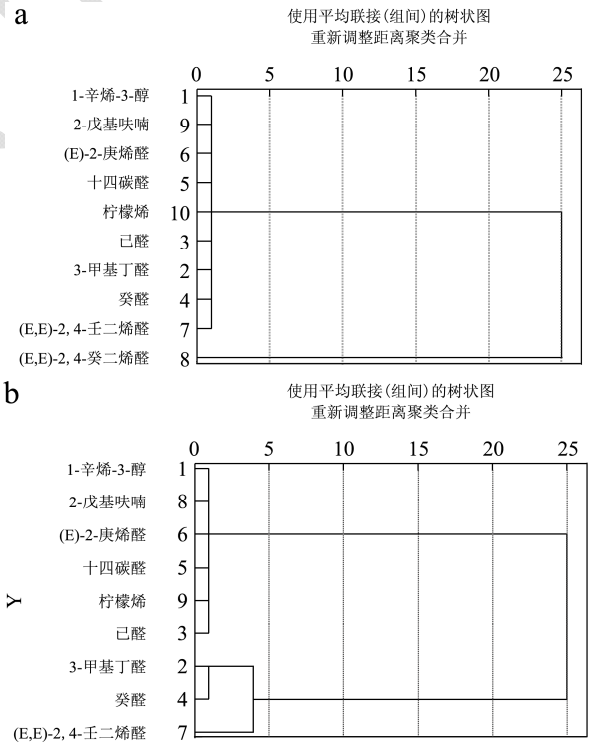


图2 芝麻油中关键挥发性成分的聚类分析结果

Fig.2 Clustering analysis of characteristic volatile components in sesame oil

注：a，10种关键化合物；b，9种关键化合物（不包括(E,E)-2,4-癸二烯醛）。

3 结论

3.1 亚油酸、油酸、棕榈酸和硬脂酸是芝麻油中的主要脂肪酸，控制热氧化后冷榨芝麻油中亚油酸及总不饱和脂肪酸的含量显著降低。冷榨芝麻油脂及控制热氧化的芝麻油样品在挥发性成分的组成上存在较大差异，含量的差别也比较明显。烃类、醛类、醇类是构成冷榨芝麻油香气的主要成分，以柠檬烯和罗勒烯的贡献最大。醛类、醇类、烯烃类和杂环类化合物是组成冷榨芝麻油脂控制氧化的主要挥发性成分，其中3-甲基丁醛、癸醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛是关键风味物质。亚麻酸是影响芝麻油风味的重要脂肪酸，其氧化产物(E,E)-2,4-癸二烯醛是控制热氧化芝麻油中最重要的风味物质。

3.2 本实验为冷榨芝麻油的挥发性香气成分的分析提供了重要信息，对研究以脂肪控制氧化产物为原料制备具有特征风味的芝麻香精提供依据。此外对冷榨芝麻油热氧化产物的分析可为研究芝麻脂质成分对芝麻香油特征香味的贡献提供理论基础。

参考文献

[1] Uzun B, Arslan C, Furat S. Variation in fatty acid compositions, oil content and oil yield in a germplasm collection of sesame (*Sesamum indicum* L.) [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008, 85(2): 1135-1142

[2] Zamora R, Hidalgo F J. Coordinate contribution of lipid oxidation and Maillard reaction to the nonenzymatic food browning [J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 2005, 45(1): 49-59

[3] 王庭.脂质对荣昌猪肉风味的贡献研究[D].重庆:西南大学,2011
WANG Ting. Study on the effect of lipid on the flavour in the pork of rongchang [D]. Chongqing: Southwest University, 2011

[4] Huang Y C, Li H J, He Z F, et al. Study on the flavor contribution of phospholipids and triglycerides to pork [J]. Food Sci. Biotechnol., 2010, 19(5): 1267-1276

[5] Van Ba H, Amna T, Hwang I. Significant influence of particular unsaturated fatty acids and pH on the volatile compounds in meat-like model systems [J]. Meat science, 2013, 94(4): 480-488

[6] Calkins C R, Hodgen J M. A fresh look at meat flavor [J]. Meat Science, 2007, 77(1): 63-80

[7] 徐永霞,张若洁,徐竞一,等.猪脂肪控制氧化及挥发性氧化产物研究[J].食品科学,2010,31(21):76-80
XU Yong-xia, ZHANG Ruo-jie, XU Jing-yi, et al. Optimization of conditions for controlled oxidation of lard and analysis of volatile oxidation products [J]. Food Science, 2010, 31(21): 76-80

[8] 刘金凯,高远,王振宇,等.氧化羊骨油脂肪酸组成及挥发性风味物质分析[J].现代食品科技,2014,30(11):240-245,169
LIU Jin-kai, GAO Yuan, WANG Zhen-yu, et al. Analysis of the fatty acids and volatile flavor compounds in oxidized sheep bone oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(11): 240-245, 169

[9] 王淑慧,潘道东,曹锦轩,等.鸭脂氧化及其挥发性香气成分气相色谱-质谱分析[J].食品科学,2014,35(2):205-208
WANG Shu-hui, PAN Dao-dong, CAO Jin-xuan, et al. Optimization of conditions for controlled oxidation of duck fat and gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatile aroma components [J]. Food Science, 2014, 35(2): 205-208

[10] Alireza S, Tan C P, Hamed M, et al. Effect of frying process on fatty acid composition and iodine value of selected vegetable oils and their blends [J]. International Food Research Journal, 2010, 17: 295-302

[11] Beltrán A, Ramos M, Grané N, et al. Monitoring the oxidation of almond oils by HS-SPME-GC-MS and ATR-FTIR: Application of volatile compounds determination to cultivar authenticity [J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 603-609

[12] 孙宝国.食用调香术[M].第二版.北京:化学工业出版社,2010
SUN Bao-guo. Edible flavouring operation: Second edition [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010

[13] 及晓东,蔡贤坤,严国翔.炒芝麻的挥发性成分分析[J].现代食品科技,2012,28(5):593-597
JI Xiao-dong, CAI Xian-kun, YAN Guo-xiang. Analysis of the volatile components of fried sesame [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(5): 593-597

[14] Xiao L, Lee J, Zhang G, et al. HS-SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry-roasted almonds (*Prunus dulcis*) [J]. Food chemistry, 2014, 151: 31-39