

基于 SPME-GC-MS 的青海亚麻籽油挥发性组分 指纹图谱构建及掺伪识别

韩玉泽¹, 王兴瑞¹, 李应霞¹, 王淑珍¹, 陈昫昫¹, 王进英^{1,2*}

(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: 选用青海本地不同品种、产地的亚麻籽为原料, 索氏抽提提取亚麻籽油, 顶空固相微萃取 (SPME) 富集亚麻籽油挥发性组分后利用气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 测定其种类及相对含量。分析 40 批样品的挥发性组分并构建指纹图谱, 利用指纹图谱识别鉴定掺入 10%、20%、30%、40%、50% 6 种不同植物油的亚麻籽油样品。结果表明, 青海亚麻籽油样品中共含有 58 种挥发性组分, 其中, 醛类物质是亚麻籽油的主要风味物质; 此外, 6 种不同植物油的指纹图谱与亚麻籽油标准指纹图谱相似度较小, 该差异为亚麻籽油掺伪识别提供了可行性, 在此基础上建立的掺伪模型适用于 10% 花生油、葵花籽油、芝麻油、20% 以上玉米油、30% 以上菜籽油、40% 以上大豆油的掺假鉴定。该研究为亚麻籽油掺伪鉴别及品质控制提供了理论基础。

关键词: 亚麻籽油; 挥发性成分; 指纹图谱; 掺伪模型

文章编号: 1673-9078(2021)11-364-371

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.11.0283

Volatile Profiles Fingerprint Construction and Adulteration Recognition of Qinghai Flaxseed Oil Based on SPME-GC-MS

HAN Yuze¹, WANG Xingrui¹, LI Yingxia¹, WANG Shuzhen¹, CHEN Yunyun¹, WANG Jinying^{1,2*}

(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: Soxhlet extraction method was used to extract oil from flaxseed of different varieties and producing areas in Qinghai province. The volatile components of flaxseed oil were enriched by headspace solid phase microextraction (SPME) and determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The volatile components of 40 batches of samples were analyzed and a fingerprint was constructed to identify the flaxseed oil samples mixed with six kinds of vegetable oil in different proportions. The results showed that Qinghai flaxseed oil samples contained 58 volatile components, among which aldehydes were the main flavor components. In addition, the chromatogram of six kinds of vegetable oil were less similar to the standard fingerprint of flaxseed oil, the difference provided the feasibility for the identification of adulterated flaxseed oil. The adulteration model established is suitable for the identification of flaxseed oil adulterated with 10% peanut oil, sunflower oil, sesame oil, more than 20% corn oil, more than 30% rapeseed oil and more than 40% soybean oil. This study provided a theoretical basis for the adulteration identification and quality control of flaxseed oil.

Key words: flaxseed oil; volatile components; fingerprint; adulteration model

引文格式:

韩玉泽, 王兴瑞, 李应霞, 等. 基于 SPME-GC-MS 的青海亚麻籽油挥发性组分指纹图谱构建及掺伪识别[J]. 现代食品科技, 2021, 37(11): 364-371

HAN Yuze, WANG Xingrui, LI Yingxia, et al. Volatile profiles fingerprint construction and adulteration recognition of Qinghai flaxseed oil based on SPME-GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(11): 364-371

收稿日期: 2021-03-17

基金项目: 青海省青年自然科学基金项目 (2018-ZJ-9700); 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, 在读硕士研究生, 研究方向: 油脂加工与利用, E-mail: 18453321393@163.com

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

亚麻又称胡麻,是世界十大油料作物之一,居世界油料总产量第七位。亚麻籽油中不饱和脂肪酸总含量高达90%以上,同时含有蛋白质、膳食纤维、酚类物质等多种功能成分,对疾病预防有积极作用^[1]。据报道,亚麻籽具有多种保健功能,如抗炎作用、预防心血管疾病和癌症、降低骨吸收率、抗抑郁等^[2-4]。近几十年来,亚麻籽油在全球市场上越来越受欢迎。相比市场上常见食用植物油如大豆油、花生油、玉米油等,亚麻籽油价格普遍偏高,因此,与西方国家的橄榄油一样,亚麻籽油的掺假也是一个严重的问题^[5]。

亚麻籽油的香味是影响其感官特性、品质的重要因素之一,由于具有独特的香气成分,因此研究亚麻籽油挥发性组分可以鉴别其真伪。固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)是在固相萃取的基础上发展而来的一种新型样品前处理技术^[6],该技术自1990年代初发展以来,特别是在挥发性化合物的分析方面得到了广泛的应用。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。与常规的提取方法相比,固相微萃取法能较好地进行挥发性成分的提取和精炼^[7],分析亚麻籽油中的挥发性成分,可为亚麻籽油的品质研究、掺伪鉴别和进一步优化加工贮藏条件提供理论依据^[8,9]。

近年来,指纹图谱技术在食用油的种类鉴别和掺假鉴定中得到了广泛应用。气质联用技术对分析挥发性成分具有独特的作用^[10],不同品种食用油所含挥发性成分种类及含量存在一定差异,因此利用气相色谱质谱法构建挥发性组分指纹图谱具有重要意义。王李平^[11]等采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对花生油中风味物质进行分析鉴定,比较了30批不同花生油样品的GC-MS色谱图并生成标准指纹图谱,可同时检测花生油中56种挥发性成分。孙亚娟等^[12]以17种不同的杏仁油为原料,采用顶空固相微萃取和气相色谱仪测定了其挥发性成分,建立了杏仁油挥发性成分指纹图谱,结果表明,杏仁油挥发性成分指纹图谱由12个共有色谱峰构成,适用于掺伪量15%以上杏仁油的鉴别。胡婉君等^[13]通过对10种籼稻挥发性成分的GC-MS图谱分析,共确定了12个色谱峰为特征指纹峰,建立了指纹图谱,结果显示10个品种相似度很高。已有学者将指纹图谱应用于油脂的掺伪鉴别中,但是基于挥发性组分对亚麻籽油进行掺伪鉴定的研究仍不足。

本研究利用SPME-GC-MS对青海40种亚麻籽油中挥发性成分进行测定,以此来构建亚麻籽油挥发性成分的指纹图谱,通过计算掺伪亚麻籽油与纯亚麻籽油相似度建立掺伪模型,以期对亚麻籽油质量控制及

掺假提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料

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,分别编号为S1~S40。

表1 亚麻籽油信息表

Table 1 Information of flaxseed oil

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

1.2 仪器与设备

QP2020 NX GC-MS 联用仪:日本岛津公司;50/30 μm 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。

1.3 试验方法

1.3.1 青海亚麻籽油挥发性成分的萃取

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 青海亚麻籽油样品加入到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 °C 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,在 250 °C 条件下解吸 5 min。每两次进样分析间需将萃取头置于 250 °C 进样口洗脱 10 min,以保证纤维头的高效性。

1.3.2 GC-MS 分析条件

色谱条件: InertCap pure-wax 色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 初始温度 40 °C, 保留 2 min, 以 5 °C/min 升至 220 °C, 保留 10 min。载气为高纯氮气 (99.999%), 色谱柱流速 1.0 mL/min, 分流比 50.0, 进样口温度 250 °C;

质谱条件: 电子电离源; 离子源温度 150 °C; 灯丝发射电流 200 μA; 电子能量 70 eV; 传输线温度为 260 °C; 扫描质量范围 m/z 35~350 u。

定性与定量: 样品经 GC-MS 分析, 由 NIST 14 标准谱库检索各化合物, 与标准谱图进行对照, 得到定性结果, 采用峰面积归一化法对其定量。

1.3.3 指纹图谱构建

将 40 批次亚麻籽油样品按 1.3.1 方法萃取样品中挥发性成分, 结合 GC-MS 分析得到 40 种样品油挥发性成分的气质色谱图, 将色谱信号导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统 (2004A) 得到 40 种样品油的原始图谱, 设立参照图谱, 经多点校正、自动匹配即可得到对照指纹图谱 R。

1.3.4 掺伪模型建立

设计亚麻籽油中分别掺入质量浓度梯度为 10%、20%、30%、40%、50% 的菜籽油、大豆油、葵花籽油、花生油、玉米油、芝麻油等植物油的掺假模型。

1.3.5 数据处理与统计分析

所有数据均平行测定三次, 结果取其平均值, 采用 Microsoft Excel 及 SPSS 23.0 对数据进行统计分析, Origin 2018 作图。

2 结果与讨论

2.1 青海亚麻籽油挥发性组分分析

采用 SPME 萃取亚麻籽油中挥发性物质, 经 GC-MS 检测初步鉴别亚麻籽油中主要挥发性组分, 其种类及相对含量结果见表 2。40 个亚麻籽油样品共鉴别出 58 种挥发性组分, 包括 12 种醛类、8 种酸类、9 种醇类、2 种酮类、5 种酯类、13 种烷烯类、3 种杂环类、6 种其他类物质。其中, 醛类挥发性组分种类较多、相对百分含量高, 同时由于其风味阈值较低, 因此醛

类化合物对青海亚麻籽油风味起主导作用。而醇类、酯类的相对百分含量较低且这两类化合物阈值较高, 对亚麻籽油风味贡献较低。

2.2 青海亚麻籽油挥发性组分指纹图谱构建

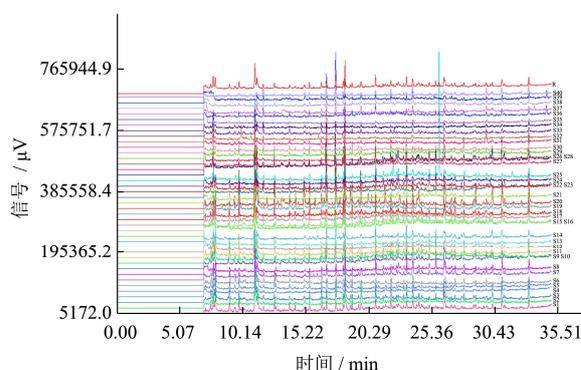


图 1 40 种青海亚麻籽油挥发性成分叠加图

Fig.1 Overlay of volatile profiles of 40 kinds of Qinghai flaxseed

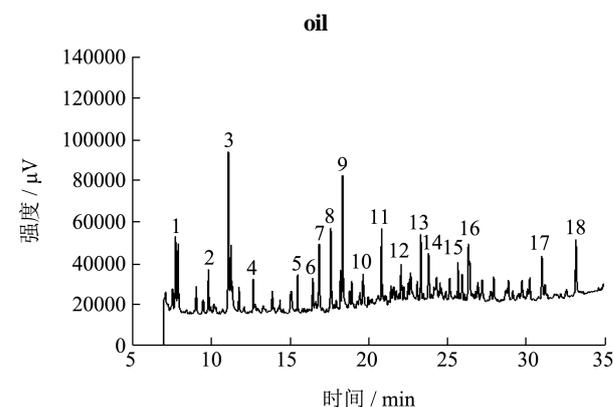


图 2 40 种青海亚麻籽油标准指纹图谱

Fig.2 Standard fingerprint of 40 kinds of Qinghai flaxseed oil

利用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》对青海 40 种亚麻籽油挥发性成分的色谱图进行分析, 得到 S1~S40 的指纹图谱叠加图 (图 1)。从图 1 可以看出, 在前 10 min, 峰较少且相对含量较低; 11~26.5 min 区间内, 色谱峰出峰较其他时间密集, 以醛类以及烃类物质为主, 其中包括含量最高的反, 反-2,4-庚二烯醛, 是青海亚麻籽油挥发性成分的主要指纹区; 27~35 min 峰区, 峰较少, 相对含量低, 包括少量酸类化合物。通过分析比较 40 种青海亚麻籽油挥发性成分总离子流图, 发现 S16 号样品的色谱峰分离情况好、峰面积大、峰数较多, 因此将 S16 设为参照图谱以建立指纹图谱, 结合相似度软件的色谱峰匹配结果, 选择保留时间在 7~35 min 以内的 1~18 号峰为共有峰, 除 1、3、7、8、9、11、13、16、18 号峰, 其余峰虽然对该指纹图谱的贡献相对较小, 但在不同样品间均稳定存在, 构成了指纹的次要特征^[14], 由此建立了青海亚麻籽油挥发性成分指纹图谱, 即标准指纹图谱 (图 2)。

表2 亚麻籽油挥发性成分分类

Table 2 Classification of volatile components of flaxseed oil

挥发物种类	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	
相对百分含量	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

表 3 40 种亚麻籽油指纹图谱相似度

Table 3 Fingerprint similarity of 40 kinds of Qinghai flaxseed

oil			
样品编号	相似度	样品编号	相似度
S1	0.944	S21	0.793
S2	0.914	S22	0.604
S3	0.922	S23	0.920
S4	0.925	S24	0.810
S5	0.929	S25	0.321
S6	0.863	S26	0.770
S7	0.925	S27	0.938
S8	0.875	S28	0.825
S9	0.936	S29	0.945
S10	0.855	S30	0.891
S11	0.953	S31	0.764
S12	0.812	S32	0.260
S13	0.841	S33	0.858
S14	0.863	S34	0.801
S15	0.888	S35	0.479
S16	0.890	S36	0.677
S17	0.936	S37	0.551
S18	0.885	S38	0.594
S19	0.889	S39	0.466
S20	0.828	S40	0.583

相似度是国家药典委员会确定的中药指纹图谱标准中的一项重要评价指标^[15]。将所测青海亚麻籽油样品的指纹图谱与标准指纹图谱进行对比,采用夹角余弦法计算相似度,结果见表3。由表3可知,虽然40批次亚麻籽油样品的相似度存在一定差异,但70%样品的相似度大于0.8,这说明亚麻籽油虽然产地、品种、获取途径不同,但其挥发性成分依然具有一定的稳定性,故所构建的GC-MS标准指纹图谱可以较全面地表述青海亚麻籽油挥发性成分的信息,有利于全面、准确地用于亚麻籽油挥发性成分质量评价研究。

2.3 挥发性组分指纹图谱在亚麻籽油掺伪识别中的应用

2.3.1 不同植物油挥发性成分分析

不同植物油的挥发性成分组成及含量存在一定差异,当一种油中掺入其他植物油后,其挥发性成分组成及含量必定会发生变化,因此挥发性成分可作为鉴别油脂种类的依据^[16]。将菜籽油、大豆油、花生油、葵花籽油、玉米油、芝麻油六种植物油按1.3.1中方法萃取挥

发物,进样后GC-MS检测分析各样品中挥发性组分,各植物油主要挥发性组分及其相对百分含量见图3。

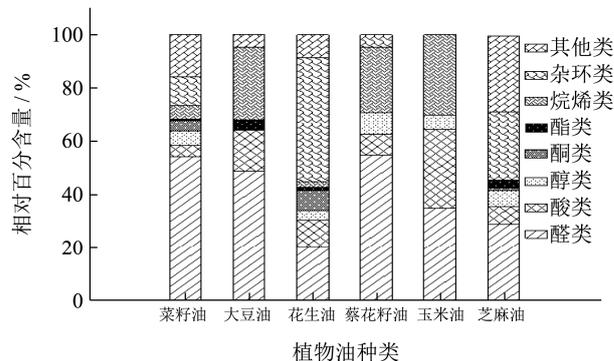


图3 不同植物油挥发性成分种类及其相对含量

Fig.3 Types and relative contents of volatile profiles in different vegetable oils

由图3可见,醛类、酸类、醇类、烃类及杂环类物质是构成植物油的主体风味物质。醛类、酸类物质在六种植物油中均被检测出,且醛类物质在各样品油中均具有较高的相对百分含量,丰富的醛类物质主要是由亚油酸、亚麻酸等脂肪酸的氧化而生成,具有脂肪、水果味等香气^[17],其中菜籽油、大豆油、葵花籽油中醛类物质占总含量的48.38%~54.53%。醇、酮、酯、杂环类物质并未在所有植物油中检测到。大豆油中未检测到醇类物质,酮酯类物质在葵花籽油、玉米油中未检测到,在其他几种植物油中含量也较低,相对百分含量为0.65%~4.34%。杂环类物质以花生油、芝麻油含量最高,其含量是其他植物油的2~4倍,与前人^[18]的研究结果相符。杂环类物质是制油过程中美拉德反应的产物,主要包括吡嗪、吡咯、嘧啶、呋喃等,具有焙烤、坚果香等香味,花生、芝麻是高蛋白油料,因此美拉德反应程度更高,使其杂环类物质高于其他植物油^[19]。因此,当亚麻籽油中掺入这些植物油后,随着掺入量的变化,掺伪油中挥发性成分的种类及相对百分含量会发生有规律的增减。

2.3.2 基于指纹图谱的青海亚麻籽油掺伪识别

将生成的亚麻籽油标准指纹图谱与其他六种植物油图谱进行比较,见图4。利用相似度评价软件计算不同植物油与亚麻籽油之间的相似度,以检验所构建的青海亚麻籽油挥发性成分指纹图谱对于区分亚麻籽油与其他植物油的效果,结果见表4。由表4可知六种植物油的指纹图谱与亚麻籽油标准指纹图谱相似度较小,菜籽油、葵花籽油与亚麻籽油相似度仅为0.036、0.077,其他植物油样品与亚麻籽油标准指纹图谱相似度均小于0.3,与亚麻籽油之间存在较为明显的差异,此结果为亚麻籽油的掺假识别研究提供了可行性。

表4 不同植物油与亚麻籽油标准指纹图谱相似度

Table 4 Similarity of standard fingerprints of flaxseed oil and different vegetable oils

名称	菜籽油	大豆油	花生油	葵花籽油	玉米油	芝麻油
相似度值	0.036	0.116	0.137	0.077	0.274	0.158

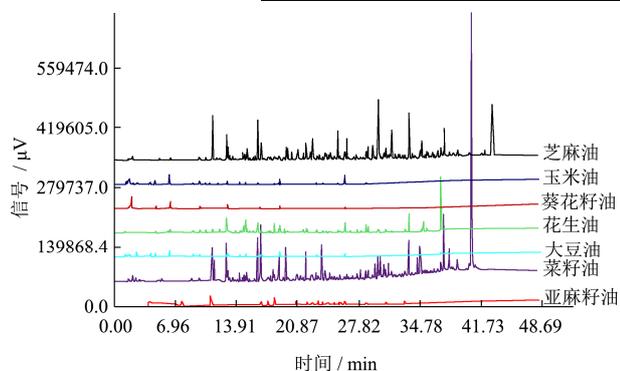


图4 不同植物油挥发性成分图谱

Fig.4 Chromatogram of volatile profiles in different vegetable oils

测定掺不同比例菜籽油、大豆油、花生油、葵花籽油、玉米油、芝麻油共 30 份样品的挥发性成分种类及相对百分含量，利用相似度评价软件计算掺入不同比例植物油的亚麻籽油相对于纯亚麻籽油的相似度，建立掺假模型，结果如图 5 所示，亚麻籽油中其他植物油掺入量越多，指纹图谱相似度越小，二者呈线性递减曲线，其线性方程见表 5。通过掺假模型线性方程计算掺假量，与实际掺假量进行比较，计算相对误差，结果见表 6。

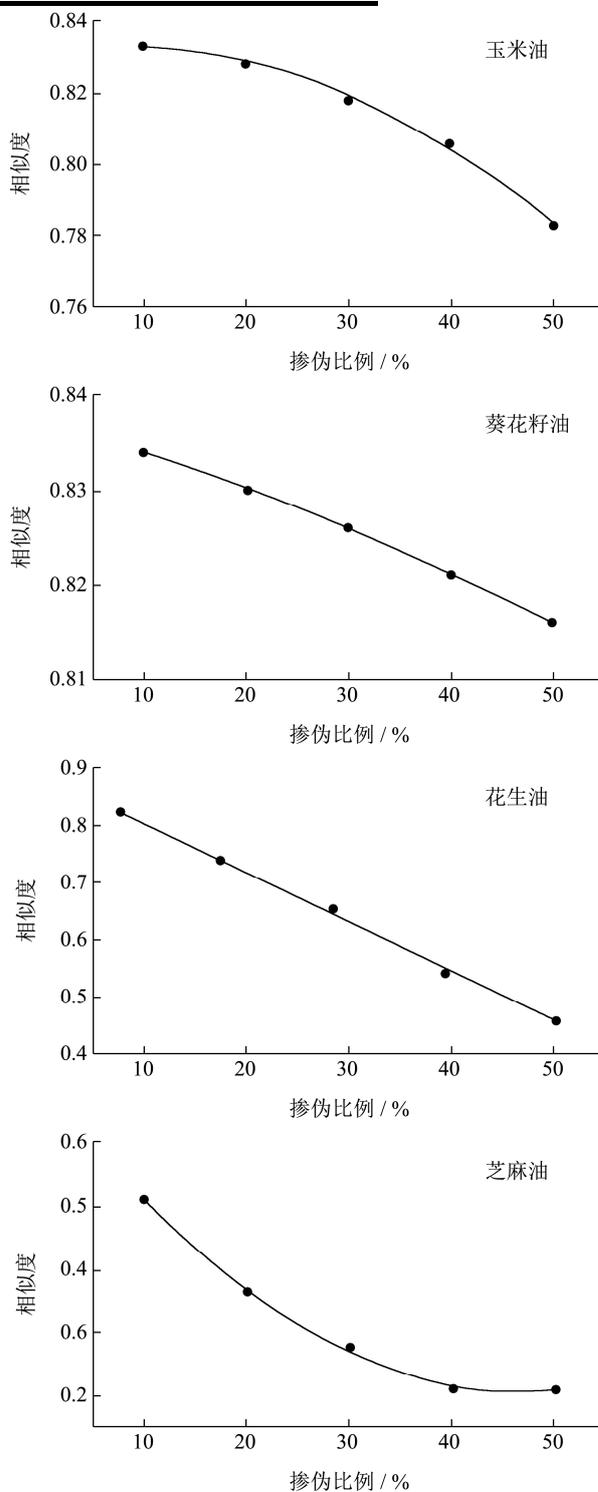
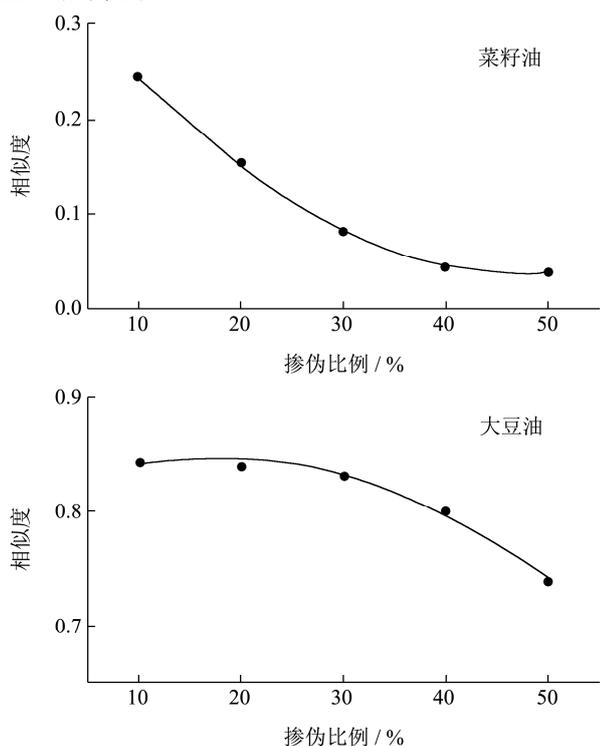


图5 指纹图谱相似度与不同植物油掺伪量模型
Fig.5 Model of fingerprint similarity and amount of adulteration of different vegetable oils

表5 指纹图谱相似度与掺伪模型曲线方程

掺伪油样	曲线方程	相关系数 R ²
菜籽油	$y=0.3726-0.01407x+0.000147143x^2$	0.9992
大豆油	$y=0.8146+0.00357x-0.000100714x^2$	0.9909
花生油	$y=0.8982-0.00693x-0.0000285714x^2$	0.9962
葵花籽油	$y=0.8374-0.000321429x-0.00000214286x^2$	0.9997
玉米油	$y=0.8312+0.000408571x-0.0000271429x^2$	0.9965
芝麻油	$y=0.6376-0.01574x+0.000122143x^2$	0.9984

表6 掺伪亚麻籽油指纹图谱相似度及相对误差

掺伪量/%	菜籽油		大豆油		花生油		葵花籽油		玉米油		芝麻油	
	SIM	RE%	SIM	RE%	SIM	RE%	SIM	RE%	SIM	RE%	SIM	RE%
10	0.245	5.804	0.843	25.259	0.825	1.739	0.834	0.091	0.833	12.889	0.496	0.500
20	0.154	11.178	0.840	9.794	0.747	0.088	0.830	0.869	0.828	8.877	0.364	0.845
30	0.081	9.169	0.832	18.987	0.675	3.757	0.826	1.317	0.818	0.139	0.277	0.236
40	0.044	8.706	0.801	6.165	0.563	3.484	0.821	0.841	0.806	1.519	0.209	0.432
50	0.038	8.399	0.739	0.674	0.485	1.236	0.816	0.212	0.783	0.326	0.153	0.250
均值	8.651		12.176		2.061		0.666		4.750		0.453	

由表6可见,菜籽油掺伪模型中掺假量相对误差平均值为8.651%,当掺假比例为20%时,相对误差较大,为11.178%,检测效果不佳,因此该模型适合掺伪量在30%以上的菜籽油的掺伪检测;大豆油掺伪模型中掺假量的相对误差平均值为12.987%,当掺伪比例为10%、30%时相对误差较大,不具有良好的检测效果,掺假量在40%~50%的平均相对误差为3.420%,因此该模型适合掺假比例40%以上的大豆油掺假鉴定;花生油、葵花籽油、芝麻油掺伪模型中掺假量平均相对误差分别为2.061%、0.666%、0.453%,均可以达到极好地检测效果,适合掺假比例10%以上的掺假检测;玉米油掺伪模型中掺假量平均相对误差为4.750%,掺假比例为10%时,相对误差为12.889%,检测效果较差,该掺假模型对掺假比例20%以上玉米油具有较好地检测效果,当掺伪量达到30%时,检测效果极好。

3 结论

本研究采用HS-SPME结合GC-MS对青海亚麻籽油挥发性成分进行测定,共鉴定出58种挥发性组分,包括醛类、酸类、醇类、酮类、酯类、烷烯类、杂环类、其他类物质,其中,醛类物质是亚麻籽油的主要风味物质。构建了亚麻籽油挥发性成分的标准指纹图谱并进行相似度分析,该指纹图谱可以较全面地表述青海亚麻籽油挥发性成分的信息。通过对6种植物油(菜籽油、大豆油、花生油、葵花籽油、玉米油、芝

麻油)挥发性成分种类及含量进行测定,其结果与亚麻籽油存在较大差异,故在此基础上建立了6种植物油掺伪模型。结果表明,不同模型对于植物油掺假量的检测存在一定差异,掺假模型对掺假比例10%以上的花生油、葵花籽油、芝麻油的检测效果极好,对掺假比例20%以上的玉米油以及掺假比例30%以上的菜籽油具有较好地检测效果,对大豆油的掺假检测效果不佳,只适合掺假量40%以上大豆油的检测。该结果为亚麻籽油掺伪鉴别及品质控制提供了方法,具有较强的理论价值和现实意义。

参考文献

- [1] Bushra Safdar, PANG Zhihua, LIU Xinqi, 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 Rui-nan, ZHANG Liang-xiao, LI Pei-wu, 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 Xianguo. 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 Yan, DENG Xin, ZHANG Yi, et al. Antidepressant-like effect of flaxseed in rats exposed to chronic unpredictable stress [J]. *Brain and Behavior*, 2020, 10(6): e01626
- [5] SUN Xiaoman, ZHANG Liangxiao, LI Peiwu, et al. Fatty acid profiles based adulteration detection for flaxseed oil by gas chromatography mass spectrometry [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2015, 63: 430-436
- [6] Berladi Robert P, Pawliszyn Janusz B. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns [J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 1989, 24(1): 171-191
- [7] 方蕾,蔡亮亮,朱琦,等.UV-C 辐照对平菇贮藏品质的影响[J].*保鲜与加工*,2016,16(5):22-25
FANG Lei, CAI Liangliang, ZHU Qi, et al. Effects of UV-C irradiation on storage quality of pleurotus ostreatus [J]. *Storage and Process*, 2016, 16(5): 22-25
- [8] 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 Jun, LI Changmo, JIN Qingzhe, et al. Study on the safety of edible oil with oil soluble nutrients [J]. *Cereal & Food Industry*, 2016, 23(6): 3-7, 12
- [9] 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 Liang, WANG Ruolan. Research advances on the application of HS-SPME/GC-MS technology in cereals, oils and foods [J]. *Cereals & Oils*, 2015, 28(1): 6-10
- [10] 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 Bo, SUN Yajuan, WANG Jinying, 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
- [11] 王李平,张乐,林晨,等.花生油挥发性风味物质 SPME-GC/MS 指纹图谱的研究[J].*食品工业*,2020,41(7):162-165
WANG Liping, ZHANG Le, LIN Chen, et al. Investigation of volatile components in peanut oil by SPME-GC-MS and its fingerprinting analysis [J]. *The Food Industry*, 2020, 41(7): 162-165
- [12] 孙亚娟,王进英,陈选,等.杏仁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].*食品工业科技*,2017,38(1): 296-299
SUN Yajuan, WANG Jinying, CHEN Xuan, et al. Detection method research of adulteration of apricot kernel oil based on fingerprint of volatile components [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(1): 296-299
- [13] 胡婉君,樊艳,冯儒,等.湖南省 10 种籼稻谷挥发性成分的相似性研究[J].*粮食储藏*,2016,45(2):26-30
HU Wanjun, FAN Yan, FENG Ru, et al. Study on similarity on volatile constituents of 10 kinds of Indica rice from Hunan province [J]. *Grain Storage*, 2016, 45(2): 26-30
- [14] 刘娜,郝学财.不同产地姜油树脂香气成分及其指纹图谱研究[J].*江苏调味副食品*,2015,4:4-10,27
LIU Na, HAO Xuecai. Analysis of aroma components and fingerprints of the ginger oleoresin from different areas [J]. *Jiangsu Condiment and Subsidiary Food*, 2015, 4: 4-10, 27
- [15] 詹雪艳,史新元,段天璇,等.色谱指纹图谱相似度方法的研究进展[J].*中国实验方剂学杂志*,2011,17(2):248-251
ZHAN Xueyan, SHI Xinyuan, DUAN Tianxuan, et al. Study on chromatography fingerprint similarity algorithms [J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 2011, 17(2): 248-251
- [16] 金超.茶油与杏仁油指纹图谱初步研究[D].长沙:中南林业科技大学,2014
JIN Chao. A preliminary study on fingerprint of camellia oil and almond oil [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2014
- [17] 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 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
- [18] 杨春英,刘学铭,王思远,等.SPME-GC/MS 分析植物油挥发性风味成分[J].*中国粮油学报*,2015,30(10):127-134
YANG Chunying, LIU Xueming, WANG Siyuan, et al. Volatile flavor compounds in vegetable oils using GC chromatography-mass spectrometry combined with solid-phase microextract [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2015, 30(10): 127-134
- [19] 赵赛茹,张丽霞,黄纪念,等.焙炒时间对芝麻油风味及芝麻氨基酸含量的影响[J].*中国粮油学报*,2016,31(8):30-38
ZHAO Sairu, ZHANG Lixia, HUANG Jinian, et al. Effect of roasting time on the flavor of sesame oil and amino acid content of sesame [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2016, 31(8): 30-38