

仲琴, 杨玲, 薛寒, 等. 不同产地初榨菜籽油挥发性风味成分比较分析 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(14): 70–78. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020110073

ZHONG Qin, YANG Ling, XUE Han, et al. Comparative Analysis of Volatile Flavor Compounds in Virgin Rapeseed Oil from Different Producing Areas [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(14): 70–78. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020110073

· 研究与探讨 ·

不同产地初榨菜籽油挥发性 风味成分比较分析

仲 琴¹, 杨 玲¹, 薛 寒¹, 楼展展¹, 范围刚^{2,3}, 严 成^{1,*}

(1.西南科技大学生命科学与工程学院, 四川绵阳 621000;

2.四川安好众泰科技有限公司, 四川绵阳 621000;

3.四川斯菲提克科学仪器有限公司, 四川绵阳 621000)

摘 要: 为了研究不同产地初榨菜籽油挥发性成分的变化规律, 采用气相色谱-质谱和电子鼻相结合的方法, 对不同挥发性风味成分进行比较研究。利用气相色谱-质谱数据对关键风味成分的相对气味活度值 (ROAV) 进行主成分分析, 确定其主体挥发性成分。应用综合评价指标 (GEI) 对各产地初榨菜籽油香气进行评价。结果表明: 由 10 个产地样品共检测出 177 种挥发性成分, 根据 ROAV 鉴定出 14 种主体风味成分, 主要包括硫甙降解产物、醛类和吡嗪类等。各产地的挥发性成分主要是 3-乙基-2, 5-甲基吡嗪、壬醛、2, 4-癸二烯醛、丙烯腈、苯乙醛、月桂醛等, 不同产地菜籽油样品香气差别显著, GEI 评价结果表明, 香气品质最优的产地是成都。各产地初榨菜籽油挥发性成分既有一定的相似性, 但差异性也较大, 展现其各自独特的风味。

关键词: 菜籽油, 主体风味成分, 主成分分析, 香气评价, 相对气味活度值, 电子鼻

中图分类号: TS225.1⁺9

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)14-0070-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020110073

Comparative Analysis of Volatile Flavor Compounds in Virgin Rapeseed Oil from Different Producing Areas

ZHONG Qin¹, YANG Ling¹, XUE Han¹, LOU Zhanzhan¹, FAN Guogang^{2,3}, YAN Cheng^{1,*}

(1. College of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China;

2. Sichuan Anhao Zhongtai Technology Co., Ltd., Mianyang 621000, China;

3. Sichuan Sophisticated Scientific Instruments Co., Ltd., Mianyang 621000, China)

Abstract: Flavor profiles of virgin rapeseed oils (VROs) were comparatively studied for trend of change of various flavor types by using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and electronic nose (E-nose). The relative odor activity values (ROAVs) of key odorants detected by GC-MS data were visualized to discriminate VROs with various flavors by using principal component analysis (PCA) to determine the main volatile components. Based on general evaluation index (GEI), the aroma of VROs of different place of production was evaluated. Results showed that, 177 volatile components were detected from 10 samples from different regions. 14 main flavor components were identified according to ROAV, including glucoside degradation products, aldehydes and pyrazines. 3-ethyl-2, 5-methylpyrazine, nonanal, 2, 4-decadienal, methallyl cyanide, phenylacetaldehyde, lauric aldehyde, etc. were the main volatile compounds in the VRO from different places. The aroma of VROs were significantly different, and the GEI evaluation results showed that, the producing area with the best aroma quality was Chengdu. The volatile composition of the VROs from different places had certain similarities and also large differences, and took on their own unique qualities and flavors.

收稿日期: 2020-11-09

作者简介: 仲琴 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与保藏, E-mail: 1039167729@qq.com。

* 通信作者: 严成 (1963-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 食品化学与食品安全, E-mail: 332152842@qq.com。

Key words: rapeseed oil; main flavor substances; principal component analysis; aroma evaluation; relative odor activity value; electronic nose

菜籽油(Rapeseed oil),也被称作菜油,一般为金黄色或者是棕黄色。菜籽油中含有一定量的芥子甙,具有刺激性气味,俗称“青气味”,菜籽油中的亚油酸、亚麻酸等不饱和脂肪酸和维生素 E 等物质易被身体吸收,具有血管软化、抗衰老作用^[1-2]。我国油菜籽年产量连续 9 年超过 1300 万吨,菜籽油产量约占植物油产量的 1/3 以上,亩产量、总产量不断提高^[3]。菜籽油的销地 and 产地主要在长江流域,如四川省菜籽油产量占据全国的 1/4,销量高,市场大^[4]。不同地区菜籽油的风味存在差异,随着生活质量的提高,更好品质的菜籽油成为了消费者挑选的首要目标^[5-6]。菜籽油的风味成分是反映菜籽油品质的重要标准之一,在食品加工和烹饪中对食品的风味具有显著作用^[4,7]。

研究油脂挥发性风味成分在我国是一种大趋势^[8-10]。不同种类的化合物组成的风味成分,其香味也不同。我国在研究油脂风味成分方面,主要是对不同加工方式、不同等级、不同品种的植物油以及加工精炼程度等进行检测和分析^[7,11-15],针对不同产地菜籽油的主体挥发性风味成分研究较少。张谦益等^[5]利用气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)技术研究了不同省份之间菜籽油风味成分的差异。Jing 等^[16]研究了种子烘烤对初榨菜籽油中芥子油苷含量和风味的影响,发现挥发性风味成分、营养物质以及脂肪酸相对于未烘烤的菜籽增加了。Gracka 等^[17]通过对炒籽温度对不同品种菜籽油风味分析,发现炒籽改善了风味,并显著增加了天然抗氧化剂的含量。由于我国自然生态条件的多样性,也会对菜籽油风味形成产生一定的影响,造成不同地区菜籽油的主体风味成分也差别。

为了研究不同产地初榨菜籽油挥发性风味成分的差异,寻找主体挥发性风味成分。本试验选择了四川 7 个产量较高地区以及甘肃、江苏和安徽的相同品种的油菜籽,将初榨菜籽油利用电子鼻技术和顶空固相微萃取(Headspace Solid Phase Microextraction, SPME)结合 GC-MS 对挥发性风味成分检测分析。探究不同产地初榨菜籽油的风味成分,分析不同产地菜籽油挥发性风味成分差异,为生产浓香型、清香型以及原香等风味菜籽油提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

优质甘蓝型冬油菜籽 产自四川包括成都市、乐山市、中江县、广汉市、绵阳安州区、北川羌族自治县、内江市,甘肃、安徽、江苏的 10 种新鲜、籽粒饱满;乙醚、异丙醇、三氯甲烷、冰乙酸 成都科龙试剂;所有有机溶剂均为分析纯。

ZYJ-9018-2 型全自动榨油机 江门市贝尔斯顿电器有限公司;GCMS-QP2020 型 GC-MS 联用仪 日本岛津公司;PEN3 电子鼻 德国 Airsense 公司;50/30 μm DVB/CAR/PDMS 手动萃取头(1 cm) 美国 Supelco 公司;手动 SPME 进样器 上海安谱科学仪器有限公司;LDZ5-2 低速台式离心机 海安亭科学仪器厂;G20-PHOH 电磁炉 上海奔腾企业有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 菜籽油的制备 将 10 种不同产地干燥后的油菜籽经除杂后,分别称取 800 g,倒入全自动榨油机,选择浓香型条件,自动进行炒籽以及压榨。毛油经过 5000 r/min 离心后,装瓶密封。在分析前所有样品都置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光条件下冷藏,静置 24 h,待样品稳定后进行理化指标和挥发性风味成分检测。

1.2.2 菜籽油理化指标的测定 酸价(Acid value, AV)的测定:根据国标 GB 5009.229-2016,《食品安全国家标准食品中酸价的测定》^[18]的冷溶剂指示剂滴定法进行测定。过氧化值(Peroxide value, POV)的测定:根据国标 GB 5009.227-2016,《食品安全国家标准食品中过氧化值的测定》^[19]的直接滴定法进行测定。

1.2.3 菜籽油挥发性成分电子鼻检测 电子鼻用于采集和分析挥发性风味成分,它是由 10 种金属氧化物气体传感器阵列组成。准确称取 5 g 菜籽油样品于 15 mL 顶空瓶中,用带有聚四氟乙烯硅胶垫的盖子密封,竖直放置顶空瓶。电子鼻的采样参数为:信号频率 1.0 s、取样体积 5.0 mL、清洗时间 180 s,采集信号总时间 150 s。

1.2.4 菜籽油挥发性成分 GC-MS 检测

1.2.4.1 样品萃取 在 15 mL 棕色顶空瓶中准确加入 5 g 菜籽油样品,用带有聚四氟乙烯硅胶垫的盖子密封,竖直放置顶空瓶。80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温预热 20 min,插入老化的萃取头,顶空吸附 40 min 后取出立刻插入进样口解析 4 min。

1.2.4.2 GC-MS 条件 GC 条件^[20]:色谱柱 SH-Rxi-SSil MS(30 m \times 0.25 μm \times 0.25 mm);设置柱箱温度 40 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min),进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,不分流,以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升高到 180 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温到达 220 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min),总程序时间为 44 min。

MS 条件^[20]:采用 EI 离子化方式,离子的源温度设置为 200 $^{\circ}\text{C}$,接口温度 25 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟时间 1 min,电子能量 70 eV,发射电流 34.6 μA ,质量扫描范围 m/z 35~500。

1.2.5 主体风味成分评价 基于相对气味活度值(Relative Odor Activity Value, ROAV)法^[21]评价各

产地菜籽油主体风味成分,此法是根据化合物在风味组分中的浓度结合阈值判断食品风味中主要呈味成分方法之一,首先定义对样品风味贡献最大的组分 $ROAV_m=100$ 。则计算公式如式(1):

$$ROAV_i \approx 100 \times \left(\frac{C_i}{C_m} \times \frac{T_m}{T_i} \right) \quad \text{式 (1)}$$

式中: $ROAV_i$ 为组分 i 的相对气味活度值; C_i 为组分 i 的相对百分含量; T_i 为组分 i 在水中的感觉阈值; C_m 与 T_m 为对样品总体风味贡献最大的组分的相对百分含量和感觉阈值。

选取 $ROAV>0.1$ 的风味成分进行主成分分析,进一步明确不同产地初榨菜籽油中的主体挥发性风味成分。采用 IBM SPSS Statistic 22.0 对风味成分相对含量进行主成分分析(Principal Component Analysis, PCA),将数据标准化后确定特征值和特征向量、主成分载荷矩阵^[22]。以主成分分析法构建的风味成分综合评价指标(general evaluation indexes, GEI)对 10 个不同产地初榨菜籽油进行评价,然后依据式(2)对不同产地菜籽油进行风味评价,GEI 值越大,风味品质越好^[23]。

$$GEI = \frac{\lambda_1 y_1 + \lambda_2 y_2 + \dots + \lambda_i y_i}{\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_i} \quad \text{式 (2)}$$

式中: y_i 、 λ_i 分别为提取的主成分值及每个主成分对应的特征值。

1.3 数据处理

理化指标: 每次试验重复三次,利用 Microsoft Excel 2010、IBM SPSS Statistic 22.0 软件对实验数据进行处理并加以分析。不同平均值之间采用邓肯多重比较进行差异显著性检验。

电子鼻: 运用 Winmuster 软件对数据进行 PCA 和线性判别分析(Linear Discriminant Analysis, LDA)。为确保实验数据的稳定性和精确度,选取测定过程中的 142~146 s 的数据用于后续分析。

GC-MS: 原始数据初步通过与 NIST 谱库进行匹配定性,每个峰使用软件自动确定的背景校正和分辨率,将匹配度大于 80(最大值为 100)的鉴定结果才予以报道^[24]。通过 Microsoft Excel 2010 数据处理,运用面积归一化法求得各挥发性成分在各不同产地浓香菜籽油中的相对含量^[25]。

2 结果与分析

2.1 各产地菜籽油理化指标测定结果

10 个不同产地初榨菜籽油的酸价(AV),过氧化值(POV)指标检测结果列于表 1 中。酸价和过氧化值是评价油脂安全性的基本指标,反映出油脂水解和氧化的程度^[26]。AV 的范围为 0.579~3.267 mg/g (≤ 4 mg/g)^[27],酸价越高,菜籽油中游离脂肪酸越多;由于是初榨菜籽油未经脱酸处理,AV 较高且不同产地有所差异,其中安州、北川、广汉、成都、内江、中江、安徽和江苏八地初榨菜籽油 AV 差异显著

($P<0.05$),乐山和甘肃两地无显著差异($P>0.05$);不同产地初榨菜籽油 PV 差异较大,其原因可能是不同产地初榨菜籽油游离脂肪酸和介酸含量不同引起的,初榨菜籽油未经脱水,其含水量相对较高且存在差异,油脂在脂肪酶的作用下易发生水解反应,产生低碳链的游离脂肪酸从而使酸价升高。POV 的范围为 0.122~0.762 mmol/kg (≤ 7.5 mmol/kg)^[27],不同产地初榨菜籽油 POV 经邓肯多重比较分析,广汉、成都、乐山、内江和江苏五地初榨菜籽油 POV 显著差异($P<0.05$),安州、北川和安徽三地样品 POV 无显著差异($P>0.05$),北川、成都和安徽三地样品 POV 无显著差异($P>0.05$),中江和甘肃两地样品 POV 无显著差异($P>0.05$),不饱和脂肪酸的含量与不饱和脂肪酸不饱和键的数量是影响菜籽油 POV 的因素,不同产地样品不饱和脂肪酸含量不同,使得 POV 存在差异。

表 1 不同产地菜籽油酸价和过氧化值
Table 1 Moisture and volatile content of rapeseed oil from different producing areas

产地	AV(mg/g)	POV(mmol/kg)
安州	3.267±0.039 ^a	0.200±0.006 ^e
北川	0.982±0.027 ^f	0.181±0.016 ^{ef}
广汉	2.802±0.097 ^b	0.375±0.014 ^b
成都	0.768±0.013 ^g	0.164±0.006 ^f
乐山	2.327±0.021 ^c	0.337±0.009 ^c
内江	0.670±0.021 ^h	0.122±0.009 ^g
中江	1.231±0.010 ^e	0.242±0.028 ^d
安徽	0.579±0.019 ⁱ	0.174±0.012 ^{ef}
甘肃	2.260±0.024 ^c	0.268±0.007 ^d
江苏	2.061±0.035 ^d	0.762±0.096 ^a

注: 同一列上标不同字母表示差异显著($P<0.05$),同一列上标字母相同者表示差异不显著($P>0.05$)。

2.2 不同产地菜籽油挥发性风味成分电子鼻分析

本研究使用带有 10 个传感器的电子鼻,当每个传感器的响应值大于 1,对研究有意义。电子鼻可以实现不同风味成分的识别分析,图 1 中每个椭圆代表同一产地初榨菜籽油风味的数据采集点,对 10 个不同产地初榨菜籽油挥发性风味成分进行 PCA,每个样品选取 142~146 s 共 5 个检测信号。由图 1 可以看出,10 个地区的样品菜籽油,第 1 主成分(PC1)区分贡献率高达 98.23%,第 2 主成分区(PC2)分贡献率 1.29%。两个主成分贡献率加起来共计达到 99.52%,接近 100%,由此说明,通过电子鼻测量分析的两个主成分可以代表此样品的主要风味信息特征,其中,由于 PC2 的贡献率远远小于 PC1 的贡献率,由此可知样品之间的差异基本都体现在 PC1 上。因此,样品在横坐标上距离越大,样品间的风味差异越大。风味成分含量和种类不同会使风味存在差异,产地为广汉与乐山的初榨菜籽油样品在横坐标上距离最远,风味成分差异显著;产地为内江、安州、安徽和甘肃样品的风味相似。产地为内江和安州、北川和

江苏以及甘肃和安徽样品间有重叠,差异不显著,因此重叠样品间风味接近。由图 2 可知,LDA 第 1 主成分(LD1)方差贡献率为 64.97%,第 2 主成分(LD2)方差贡献率为 20.10%,两主成分的累计贡献率为 85.07%,相互之间能明显的区分,香气的数据采集点有不同的分布区域。10 种不同产地初榨菜籽油的分析数据点分布于各自区域,表明利用 LDA 能准确识别出不同产地菜籽油的主体气味,并对其进行良好区分。样品的 PCA 和 LDA 相互验证关系成立。

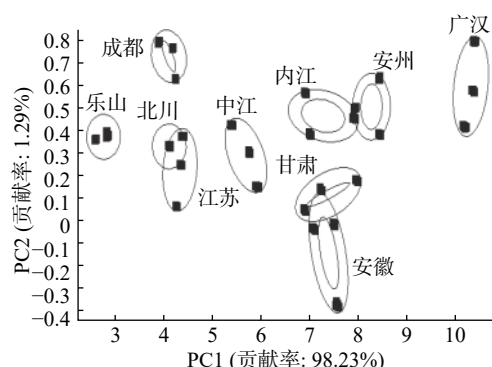


图 1 不同产地菜籽油风味成分 PCA 分析

Fig.1 PCA analysis of flavor components of rapeseed oils from different producing areas

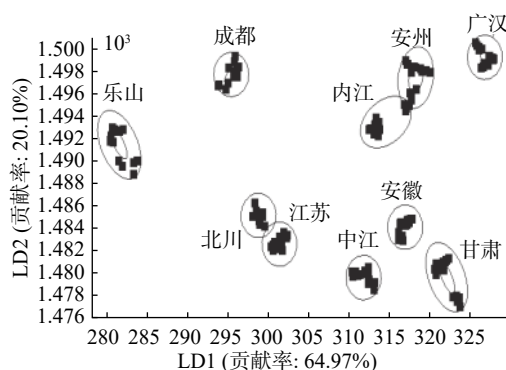


图 2 不同产地菜籽油风味成分 LDA 分析

Fig.2 LDA analysis of flavor components of rapeseed oils from different producing areas

2.3 各产地初榨菜籽油挥发性风味成分分析

2.3.1 挥发性成分种类及含量分析 不同产地初榨菜籽油各挥发性成分种类的相对含量和数量见图 3、图 4。由于 10 种油菜籽来自不同的地区,产地不同导致菜籽油检测出的挥发性成分也存在一定的差异。在 GC-MS 检测分析中,10 个地区菜籽油总共检测到 177 种挥发性风味成分,其中醛类 25 种、醇类 12 种、酮类 28 种、酸类 20 种、酯类 13 种、硫甙降解物质 17 种、烃类 33 种、杂环类 19 种、吡嗪类 7 种、其他 3 种。其中安州共检测出 74 种风味物质、北川 67 种、广汉 67 种、成都 50 种、乐山 75 种、内江 65 种、中江 63 种、安徽 59 种、甘肃 81 种、江苏 62 种。10 个产地初榨菜籽油挥发性成分相对含量较高的主要为硫甙降解产物类和杂环类物质,其中广汉、内江、成都、中江以及甘肃硫甙降解产物相对

含量较高,分别为 51.20%、45.34%、44.42%、44.80%和 48.57%,以 3-甲基-2-丁烯腈、5-己腈、苯丙腈、苯乙腈和甲烯丙基氰为主,其中安州甲烯丙基氰相对含量为 20.50%,苯乙腈相对含量为 0.15%;甘肃甲烯丙基氰相对含量为 22.69%,但苯乙腈未检出,苯乙腈贡献芳香气味和刺激味,使得这两个产地菜籽油风味有所差异;安徽、甘肃和江苏乙腈均为检出,可能是不同产地风味存在差异的原因。北川和乐山杂环类化合物含量相对其它产地较高,相对含量分别为 33.04% 和 34.27%,以菜籽多酚、4-甲基-5-羟基乙基噻唑、2-乙酰基吡咯、2-乙酰基吡啶和吡啶等为主,其中安州和乐山吡啶相对含量分别为 0.14% 和 0.13%;安州吡啶相对含量为 0.12%,乐山为 0.29%;吡啶的风味呈现焦油味,吡啶呈现香味,使得两个样品的风味有所差异。硫甙降解产物的形成与油菜籽在压榨过程中的美拉德反应有关,表现出浓郁辛辣味,这也是菜籽油具有强烈辛辣味的原因之一^[28-31];杂环类化合物表现出烤香、坚果和香辛料气味。氧化挥发物中的醛类化合物在各产地中的种类最多,安徽、安州、北川、甘肃、广汉、江苏、成都、乐山、内江和

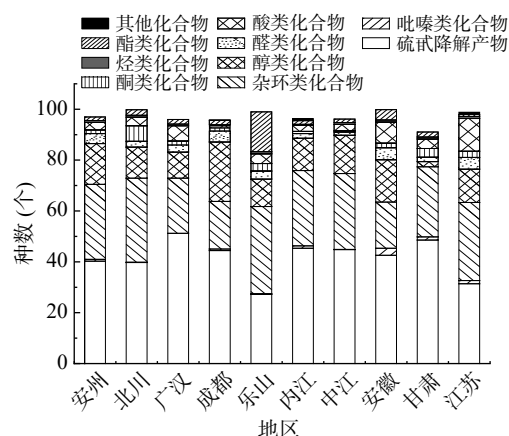


图 3 不同产地初榨菜籽油各类挥发性成分种类及数量

Fig.3 Types and quantities of various volatile substances in virgin rapeseed oils from different producing areas

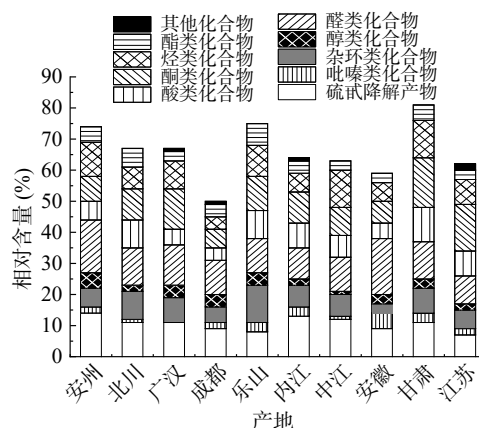


图 4 不同产地初榨菜籽油各类挥发性成分相对含量

Fig.4 Relative content of various volatile substances in virgin rapeseed oils from different producing areas

中江的醛类物质相对含量分别为 4.64%、4.14%、1.97%、1.45%、1.35%、4.36%、3.87%、2.84%、1.64% 和 1.12%，以 2,4-癸二烯醛、2-十一烯醛、壬醛为主，其中安徽初榨菜籽油中含醛类物质最多为 17 种，醛类物质主要为青草味和油脂味^[32]。吡嗪类化合物是美拉德反应的中间产物^[33]，主要贡献烤香味和坚果香^[34]，其中以 3-乙基-2,5-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪为主，安徽相对含量分别为 0.38%、1.73%、0.40%，内江分别为 0.11%、0.71%、0.11%；成都以 3-乙基-2,5-甲基吡嗪为主，相对含量为 0.57%。各种化合物协同作用体现出菜籽油特征性风味。

2.4 主体挥发性风味成分分析

虽然 10 个不同产地初榨菜籽油中含有多种挥发性风味成分，但其中只有一部分对初榨菜籽油的整体风味有重要贡献，剩下部分化合物对整体风味成分起修饰与协同作用。挥发性成分对初榨菜籽油特征香气的贡献由其相对含量、气味阈值共同决定，一些含量低但气味阈值也很低的化合物也可能对初榨菜籽油的整体风味起重要作用，化合物相对含量的高低并不能说明其对风味的贡献度大小^[35]。因此，本文结合各挥发性成分气味阈值，进行 ROAV 分析。

10 种不同产地初榨菜籽油经 HS/SPME-GC/MS 分析，本文通过查阅文献^[34,36-42]，共找到 59 种挥发性风味成分阈值，因此，本文只对查到阈值的风味成分进行分析。挥发性成分的相对百分含量及部分化合物的阈值和 ROAV 见表 2。一般认为， $ROAV \geq 1$ 的组分为所测样品的主体挥发性成分， $0.1 \leq ROAV < 1$ 的组分对所测样品的总体风味起重要修饰作用。烃类化合物、酸类化合物、酮类化合物、各别杂环类化合物以及部分酯类物质的 ROAV 都小于 0.1，对所检测初榨菜籽油的总体风味贡献极小。与 Shahidi 等^[43]提出的无论饱和烃还是不饱和烃在食品风味形成过程中发挥的作用均较小的观点相符。由于饱和烷烃类物质阈值很高，几乎不产生明显嗅感；16 个碳原子以上的醇类、醛类、羧酸类和酯类等物质在食品中正常的浓度范围内几乎没有气味^[44]。这些化合物虽然相对含量很高，但本研究目的是确定主体风味化合物，故此处不作详细研究。

风味描述能更加形象地描述所检测样品的主体风味成分。由表 2 可知，各产地初榨菜籽油的主体挥发性风味成分主要是醛类、吡嗪类和硫甾降解产物，其中醛类 9 种，吡嗪类 3 种，硫甾降解产物 1 种。其中主体醛类物质多为油脂味、坚果味和焦糖味等，吡嗪类物质多为可可香气，为初榨菜籽油的风味的形成起着重要作用。醛类物质具有较强挥发性，浓度高且阈值较低，是菜籽油中的重要风味化合物。(E,E)-2,4-癸二烯醛对安州、广汉、成都、乐山、内江、中江、甘肃以及江苏的风味贡献最大，并且是北

川和安徽的共同主体风味成分，赋予了初榨菜籽油油脂香气；2,4-癸二烯醛对北川和安州的风味贡献最大，并且是安州的主体风味成分，赋予了初榨菜籽油坚果香；(E,E)-2,4-癸二烯醛(ROAV 在 31.891~100 范围内)是 10 个产地共同的主体挥发性成分，油脂、柑橘、青味这些气味共同作用构成了初榨菜籽油的辛香味和焙烤香气。(E)-2-甲基-6-(1-丙烯基)-吡嗪和(E)-2-甲基-5-(1-丙烯基)-吡嗪分别是乐山和甘肃的初榨菜籽油的主体风味成分，赋予了菜籽油可可香和面包气。(Z)-2-甲基-6-(1-丙烯基)-吡嗪是成都和安徽初榨菜籽油的主体风味成分，主要呈霉香和可可香。一般来说氧化挥发物的感觉阈值都较高，对菜籽油的风味贡献低，但 1-壬醇的感觉阈值极低，为 2 $\mu\text{g/kg}$ ，是乐山初榨菜籽油的主体风味成分，提供玫瑰香和橙花香，使其风味更加协调。

2.5 主体挥发性风味成分的主成分分析

为进一步研究挥发性成分对不同产地初榨菜籽油风味的影响，根据 ROAV 法选取 22 种对初榨菜籽油风味有贡献($ROAV \geq 0.1$)的挥发性风味成分进行 PCA，结果如表 3 所示。分析结果表明，主成分 1、2、3 和 4 的方差贡献率分别为 26.877%、20.349%、17.533% 和 11.280%，4 个主成分累计方差贡献率为 76.040%，说明前 4 个主成分代表了 22 个指标 76.040% 的综合信息，这 4 个主成分能较好地反映原始高维矩阵数据的信息，且可用于风味数据的分析。由表 4 可知，决定第 1 主成分大小的是 3-乙基-2,5-甲基吡嗪、壬醛，决定第 2 主成分大小的是 2,4-癸二烯醛，决定第 3 主成分大小的是丙烯丙基氰、苯乙醛，决定第 4 主成分大小的是月桂醛。不同产地初榨菜籽油风味成分的 GEI 越高说明其风味品质越好，由图 5 可以看出，不同产地初榨菜籽油风味差别较大，风味品质最优的产地是成都，其次为乐山、广汉，品质最低的是江苏和安徽，产地为成都、乐山和广汉的初榨菜籽油更适合喜欢浓郁原香菜籽油风味的消费者，同时为风味菜籽油生产提供参考。

3 结论

本文围绕不同产地初榨菜籽油风味品质开展了一系列实验研究。电子鼻分析结果表明，PCA 和 LDA 能有效地区分不同产地初榨菜籽油的风味，且产自广汉、成都、乐山的风味与产自甘肃、江苏、中江的风味成分差异较大。利用 HS/SPME-GC/MS 以及 ROAV，结合 PCA 方法，对 10 个不同产地初榨菜籽油主体风味成分检测，共鉴定出 177 种挥发性成分，包括其中醛类、醇类、酮类、酸类、酯类、硫甾降解物质、烃类、杂环类、吡嗪类化合物等。利用 ROAV 法确定不同产地初榨菜籽油的主体挥发性风味成分($ROAV \geq 1$)，2,4-癸二烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E)-2-癸烯醛、(E)-2-壬烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、壬醛等物质对初榨菜籽

Table 2 Threshold value, ROAV and odor description of volatile flavor substances of virgin rapeseed oil from different producing areas

中文名称	阈值 ^[7,34,36,45-50] (µg/kg)	ROAV										气味描述
		安州	北川	广汉	成都	乐山	内江	中江	安徽	甘肃	江苏	
2,5-二甲基吡嗪	1800	0.006	—	—	—	<0.001	0.017	—	0.022	0.027	0.014	坚果、烤面包
2-乙基-5-甲基吡嗪	100	—	—	—	—	—	0.045	—	0.094	—	—	坚果味
(E)-2-甲基-5-(1-丙烯基)-吡嗪	0.9	—	—	—	—	—	—	—	—	2.447	—	可可香
(E)-2-甲基-6-(1-丙烯基)-吡嗪	0.9	—	—	—	—	1.271	—	—	—	—	—	面包香
(Z)-2-甲基-6-(1-丙烯基)-吡嗪	0.9	—	—	—	2.978	—	—	—	3.694	—	—	霉香,可可香
3-乙基-2,5-甲基吡嗪	79	0.043	0.047	—	0.318	0.09	0.061	0.06	0.112	0.18	0.081	坚果香,清香气
2-甲基吡嗪	6000	—	—	—	—	—	—	—	<0.001	—	—	烤香味
4-甲基-5-羧基乙基噻唑	10800	—	—	—	—	<0.001	—	—	—	0.001	—	巧克力,可可香
2-乙酰基吡咯	170000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<0.001	烤香,坚果香
2-乙酰基吡啶	19	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	青草香
吡啶	140	0.018	0.037	0.103	0.026	0.06	0.045	0.076	0.026	0.065	0.051	香味
苯	60	0.047	—	—	—	0.062	—	—	—	—	—	焦油味
2,6-二甲氧基苯酚	1850	—	0.001	0.001	—	0.001	0.001	—	—	—	—	辛香
5-己腈	10000	<0.001	0.015	0.03	0.015	0.012	0.022	0.028	0.015	0.032	0.005	无味道
苯代丙腈	500	0.136	0.265	0.167	0.326	0.206	0.404	0.458	0.192	0.76	0.22	无味道
苯乙腈	300	0.01	0.015	0.023	0.04	0.0014	0.013	—	—	—	—	芳香味,刺激味
丙烯丙基氧	1000	0.413	—	—	—	—	—	—	—	1.168	—	无味道
2,4-癸二烯醛	0.07	71.655	100	—	—	—	—	—	100	—	—	
(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.07	100	31.891	100	100	100	100	100	35.363	100	100	油脂味
(E,E)-2,4-庚二烯醛	30	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	坚果油脂味
(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.06	17.356	15.984	14.157	21.233	—	—	—	12.834	20.557	—	油炸、脂肪味
(E)-2-癸烯醛	0.4	14.074	22.66	13.681	39.616	16.335	22.12	21.089	28.637	28.664	47.779	油脂味
(E)-2-壬烯醛	0.08	36.992	18.941	16.857	40.249	13.077	—	18.294	36.328	44.503	—	坚果香
5-羧甲基糠醛	5000	—	—	—	—	—	—	—	0.001	0.001	0.001	咖啡,焦糖味
苯甲醛	3500	0.004	0.004	0.002	0.013	0.005	0.007	0.006	0.005	0.004	0.006	酱果,焦糖味
丁香醛	30000	—	<0.001	<0.001	—	<0.001	<0.001	<0.001	—	<0.001	—	花香味
苯乙醛	4	2.355	2.581	2.381	14.393	6.651	2.447	—	6.382	—	6.567	风信子味
癸醛	2	0.583	0.675	0.458	1.257	0.385	0.675	1.275	0.543	0.852	—	肥皂味
月桂醛	2	0.105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	皂香,蜡香
糠醛	3000	—	—	—	—	—	—	—	0.002	—	—	苦杏仁,焦糖香
壬醛	4	2.924	1.712	1.825	6.576	2.728	2.049	2.183	2.74	4.172	2.774	油脂、青草味
正辛醛	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—	1.104	—	脂肪味
2-吡啶甲酸	620	—	—	0.001	—	—	—	0.003	—	—	—	
苯乙酸	10000	—	—	—	—	—	—	—	—	<0.001	0.001	特殊气味
庚酸	3000	—	—	—	—	—	—	—	—	0.005	0.001	腐败脂肪味
己酸	3000	0.001	0.001	—	0.007	—	0.001	—	0.001	0.003	—	汗臭味
棕榈酸	10000	<0.001	0.002	<0.001	—	0.003	—	—	—	0.001	—	
壬酸	1000	0.011	0.006	0.007	0.004	0.006	0.011	—	0.005	0.048	0.01	特殊气味
辛酸	5000	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.007	0.003	羊脂、煮花生味
肉豆蔻酸	10000	—	—	—	—	<0.001	—	—	—	—	—	
2-癸酮	9	—	—	—	—	—	—	—	—	0.127	—	
菊苣酮	6000	—	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	—	—	0.002	—	
(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.082	花香、果香
香叶基丙酮	60	—	—	0.012	—	—	—	—	—	—	—	木兰香
呋喃酮	40	0.043	0.165	0.153	0.037	0.12	0.187	—	0.61	0.212	—	甜水果,焦糖味
庚醇	200	—	—	—	0.045	—	—	—	—	—	—	水果香,醇香
1-壬醇	2	—	—	—	—	1.423	—	—	—	—	—	玫瑰香,橙花
苯乙醇	10000	0.001	0.001	<0.001	—	0.002	—	—	0.002	0.005	—	玫瑰香,甜香
β-石竹烯	64	—	—	0.09	—	0.038	—	—	—	0.007	—	木香
十二烷	2040	0.001	—	<0.001	—	0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.001	0.001	油脂味、腥味
正十七烷	300000	—	<0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	

续表 2

中文名称	阈值 ^[7,34,36,45-50] ($\mu\text{g/kg}$)	ROAV										气味描述
		安州	北川	广汉	成都	乐山	内江	中江	安徽	甘肃	江苏	
苯乙烯	730	0.005	—	0.004	0.018	0.01	0.015	0.011	0.006	—	0.003	刺激性气味
十四烷	1000	0.002	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.005	0.003	
十三烷	2140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<0.001	
γ -辛内酯	400	0.004	0.003	0.002	0.01	0.006	0.006	0.002	0.002	0.005	—	奶油、脂肪味
γ -己内酯	13	0.037	0.055	—	0.378	0.254	—	—	—	0.152	0.077	内酯、烟草香
γ -壬内酯	65	0.061	0.148	0.15	0.321	0.145	0.149	0.15	0.04	0.222	0.104	椰子香
γ -庚内酯	400	—	—	—	—	0.004	—	—	—	—	—	坚果、椰子香
δ -己内酯	230	0.108	0.16	0.2	0.282	0.158	0.23	0.355	0.4	0.149	0.077	椰子香味

注：“—”表示未检出。

表 3 主成分累积方差贡献率

Table 3 Principal component cumulative variance contribution rate

主成分	特征值	方差贡献率(%)	累积方差贡献率(%)
1	5.913	26.877	26.877
2	4.477	20.349	47.226
3	3.857	17.533	64.759
4	2.482	11.280	76.040

表 4 主成分载荷矩阵

Table 4 Principal component load matrix

主成分成分	1	2	3	4
(E)-2-甲基-5-(1-丙烯基)-吡嗪	0.439	0.115	-0.697	0.308
(E)-2-甲基-6-(1-丙烯基)-吡嗪	-0.247	0.672	0.437	0.446
(Z)-2-甲基-6-(1-丙烯基)-吡嗪	0.574	-0.444	0.595	-0.088
3-乙基-2,5-甲基吡嗪	0.954	0.167	0.213	-0.023
吡嗪	-0.324	0.43	-0.441	-0.313
苯代丙腈	0.47	0.19	-0.684	-0.102
丙烯基羧	0.384	0.025	-0.725	0.501
2,4-癸二烯醛	-0.139	-0.818	0.263	0.391
(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.079	0.719	-0.338	-0.102
(E,E)-2,4-庚二烯醛	-0.247	0.672	0.437	0.446
(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.634	-0.415	-0.177	0.401
(E)-2-癸烯醛	0.499	0.03	0.189	-0.428
(E)-2-壬烯醛	0.707	-0.35	-0.122	0.499
苯乙醛	0.533	0.164	0.771	-0.105
癸醛	0.605	-0.055	-0.184	-0.201
月桂醛	-0.131	-0.253	-0.127	0.578
壬醛	0.939	0.199	0.158	0.065
呋喃酮	0.019	-0.603	0.232	0.169
1-壬醇	-0.247	0.672	0.437	0.446
γ -己内酯	0.694	0.562	0.363	0.205
γ -壬内酯	0.746	0.467	-0.107	-0.226
δ -己内酯	0.238	-0.386	0.285	-0.393

油风味贡献较大。利用 HS/SPME-GC/MS 对初榨菜籽油挥发性风味成分进行检测和分析,同时 PCA 能有效地区分不同产地样品的品质差异。

各产地初榨菜籽油的挥发性风味成分既有一定的相似性,也表现出较大的差异。相对含量较高的物质是硫甙降解产物、杂环类化合物和醛类物质,其中硫甙降解产物相对含量最高的产地是广汉 51.20%,

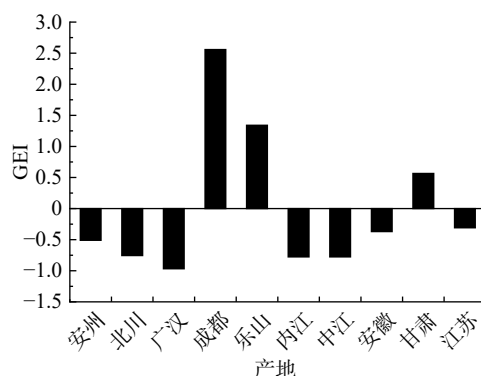


图 5 不同产地初榨菜籽油风味成分的综合评价图

Fig.5 General evaluation index of volatile flavor compounds in virgin rapeseed oils from different producing areas

最低是乐山 27.17%, 其中安州甲烯丙基羧相对含量比甘肃低为 2.19%, 苯乙腈相对含量 0.15%, 甘肃苯乙腈却未检出。杂环类化合物中, 安州和乐山萘相对含量分别是 0.14% 和 0.13%, 吡嗪的相对含量分别是 0.12% 和 0.29%, 相对含量低却对菜籽油整体风味起着重要作用, 萘的风味呈现焦油味, 吡嗪呈现香味, 可能是导致风味呈现差异的原因。醛类物质相对含量少, 但种类较多。上述原因使得菜籽油风味有所差异。通过本试验的研究, 一方面初步得出醛类化合物为初榨菜籽油主体风味成分; 另一方面可以为加工特别风味的菜籽油提供理论基础, 开发出风味更佳、品质更优的菜籽油。在本研究中由于试验条件所限, 未能结合气相色谱-嗅闻-质谱联用技术, 分析每种挥发性风味成分的具体味道; 今后应进一步研究菜籽油主体风味产生差异的原因, 确定菜籽油主体风味成分合成和代谢的途径, 为有效地控制菜籽油风味产生提供坚实的理论依据。

参考文献

- [1] 段涛. 不同菜籽油的理化特性比较及其中甾醇和 α -生育酚的提取研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2009: 1-14.
- [2] Brühl L, Matthäus B. Sensory assessment of virgin rapeseed oils [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2008, 110(7): 608-610.
- [3] 王振, 雷晓东, 马显军, 等. 浓香菜籽油制取工艺及参数的研究 [J]. *农业机械*, 2013(9): 38-40.

- [4] Zhang Y, Wu G, Chang C, et al. Determination of origin of commercial flavored rapeseed oil by the pattern of volatile compounds obtained via GC-MS and flash GC electronic nose[J/OL]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2020, 122(3)[2021-01-20]. http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=10&SID=5DtZlr1H2FK815woyl3&page=1&doc=1.
- [5] 张谦益,包李林,熊巍林,等.不同产地浓香菜籽油中特征风味物质的研究[J].*中国油脂*,2018,43(8):23-28.
- [6] 刘春梅,刘玉兰,马宇翔,等.油菜籽炒籽温度对其油脂风味及综合品质的影响[J].*中国粮油学报*,2020,35(3):67-74,83.
- [7] 邓龙.菜籽油特征香气成分和营养物质组成的研究[D].南昌:南昌大学,2017:50-101.
- [8] 马齐兵,包李林,熊巍林,等.精炼对菜籽油品质的影响[J].*中国油脂*,2018,43(6):16-18,35.
- [9] 韦东林,魏冰,孟橘,等.不同加工工艺制取菜籽油理化性质的研究[J].*粮食与食品工业*,2014,21(6):18-22.
- [10] 吴浪,徐俐,谢婧,等.不同炒制温度对菜籽毛油挥发性风味物质的影响[J].*中国油脂*,2012,37(11):39-43.
- [11] 姚英政,董玲,梁强,等.脱胶与脱酸对菜籽油挥发性组分的影响[J].*食品科学*,2019,40(6):247-252.
- [12] 杨涓,刘昌盛,周琦,等.加工工艺对菜籽油主要挥发性风味成分的影响[J].*中国油料作物学报*,2010,32(4):551-557.
- [13] 谢婧,徐俐,吴浪,等.SPME-GC-MS对菜籽毛油和精炼菜籽油挥发性风味成分的分析[J].*中国油脂*,2012,37(8):84-87.
- [14] 张欢欢,曾志红,高飞虎,等.预处理技术对冷榨双低菜籽油品质及挥发性风味成分的影响[J].*食品科学*,2020,41(18):233-238.
- [15] 王丽娟,钱建亚.脉冲电场处理双低油菜籽提高出油率及对主要脂肪酸的影响[J].*中国油脂*,2016,41(10):6-10.
- [16] Jing B, Guo R, Wang M, et al. Influence of seed roasting on the quality of glucosinolate content and flavor in virgin rapeseed oil[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 126(3): 109301.
- [17] Gracka A, Jeleń H H, Majcher M, et al. Flavoromics approach in monitoring changes in volatile compounds of virgin rapeseed oil caused by seed roasting[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1428: 292-304.
- [18] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.229-2016 食品安全国家标准食品中酸价的测定[S].北京:中国标准出版社,2016:1-13.
- [19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.227-2016 食品安全国家标准食品中过氧化值的测定[S].北京:中国标准出版社,2016:1-12.
- [20] 陈侨侨,张生万,李美萍,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法对食用植物油中易挥发成分的分析[J].*食品科学*,2014,35(14):97-101.
- [21] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J].*食品科学*,2008(7):370-374.
- [22] 马琦,伯继芳,冯莉,等.GC-MS结合电子鼻分析干燥方式对杏鲍菇挥发性风味成分的影响[J].*食品科学*,2019,40(14):276-282.
- [23] 李巧珍,李晓贝,吴迪,等.不同杏鲍菇菌株工厂化栽培子实体的挥发性风味成分分析及其香气评价[J].*食品科学*,2019,40(6):265-270.
- [24] Hu W, Zhang L, Li P, et al. Characterization of volatile components in four vegetable oils by headspace two-dimensional comprehensive chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2014, 129: 629-635.
- [25] 程超,杜芬妮,李伟,等.基于9种风味物质的利川红 SPME 优化及 PLS-DA 风味识别[J].*食品科学* 2021, 42(6): 215-222.
- [26] Zhang Y, Zhu Y, Shi L, et al. Physicochemical properties and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons of fragrant rapeseed oils in China[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(8): 3351-3359.
- [27] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 1536-2004 菜籽油[S].北京:中国标准出版社,2004:1-12.
- [28] Bonte A, Bruehl L, Vosmann K, et al. A chemometric approach for the differentiation of sensory good and bad (musty/fusty) virgin rapeseed oils on basis of selected volatile compounds analyzed by dynamic headspace GC-MS[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2017, 119(4).
- [29] 苏晓霞,刘雄飞,黄一珍,等.基于GC-MS和GC-O的浓香菜籽油特征风味物质分析[J].*食品工业科技*,2019,40(1):239-245.
- [30] Zhou Q, Yang M, Huang F, et al. Effect of pretreatment with dehulling and microwaving on the flavor characteristics of cold-pressed rapeseed oil by GC-MS-PCA and electronic nose discrimination[J]. *Journal of Food Science*, 2013, 78(7): C961-C970.
- [31] Zhou Q, Tang H, Jia X, et al. Distribution of glucosinolate and pungent odors in rapeseed oils from raw and microwaved seeds[J]. *International Journal of Food Properties*, 2018, 21(1): 2296-2308.
- [32] McDowell D, Elliott C T, Koidis A. Pre-processing effects on cold pressed rapeseed oil quality indicators and phenolic compounds[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2017, 119(9).
- [33] 杨楠,罗凡,费学谦,等.油茶籽美拉德反应产物及其抗氧化能力[J].*食品与机械*,2019,35(1):69-74.
- [34] 孙宝国.食用调香术[M].北京:化学工业出版社,2010:1-134.
- [35] 刘笑生,刘建斌,刘梦雅,等.SAFE与SDE法对金华火腿皮下脂肪气味活性物质研究[J].*食品科学技术学报*,2014,32(1):40-46.
- [36] 程宏桢,蔡志鹏,王静,等.基于GC-MS、GC-O和电子鼻技术评价百香果酒香气特征[J].*食品科学*,2021,42(6):256-264.
- [37] 丁浩宸,李栋芳,张燕平,等.南极磷虾肉糜对海水鱼糜制品挥发性风味成分的影响[J].*食品与发酵工业*,2015,41(2):53-62.
- [38] 顾赛麒,吴娜,张晶晶,等.MMSE-GC-O结合OAV法鉴定蒸制崇明地区中华绒螯蟹中关键气味物质[J].*食品安全质量检测*

测学报, 2014, 5(3): 877-888.

[39] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 金华火腿主体风味成分及其确定方法[J]. 南京农业大学学报, 2009, 32(2): 173-176.

[40] 许刚, 丁浩宸, 张燕平, 等. 南极磷虾头胸部和腹部挥发性风味成分对比[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 146-149.

[41] 里奥·范海默特. 化合物香味阈值汇编[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 1-224.

[42] Matheis K, Granvogl M. Characterisation of the key aroma compounds in commercial native cold-pressed rapeseed oil by means of the sensomics approach[J]. *European Food Research and Technology*, 2016, 242(9): 1565-1575.

[43] Shahidi F, Rubin L J, D'Souza L A, et al. Meat flavor volatiles: A review of the composition, techniques of analysis, and sensory evaluation[J]. Taylor & Francis Group, 2009, 24(2): 141-243.

[44] 刘登勇, 赵志南, 吴金城, 等. 基于 SPME-GC-MS 分析熏制

材料对熏鸡腿挥发性风味物质的影响[J]. *食品科学*, 2019, 40(24): 220-227.

[45] 黄月, 杨昧津, 邱华振, 等. 脱皮与不脱皮青稞酿造营养黄酒风味差异的研究[J]. *工业微生物*, 2018, 48(3): 9-16.

[46] 王蓓, 曹雁平, 许时婴. 酶解奶油香精基料中特征风味组分分析研究[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2011, 29(4): 19-23, 32.

[47] 王磊. GC-MS、GC-O 和感官鉴定对六种白兰地挥发性成分和香气成分差异研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2010: 1-114.

[48] 杨楠. 油茶籽美拉德反应中间产物的抗氧化性[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2019: 1-66.

[49] 周琦, 杨湄, 郑畅, 等. 微波预处理对菜籽油中硫甙降解产物的影响[J]. *中国油脂*, 2013, 38(3): 72-76.

[50] Pollner G, Schieberle P. Characterization of the key odorants in commercial cold-pressed oils from unpeeled and peeled rapeseeds by the sensomics approach[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(3): 627-636.