

不同等级菜籽油中挥发性气味物质检测的 顶空固相微萃取条件优化及鉴定

周易枚¹, 丁红梅¹, 陈丹丹¹, 程晓宏¹, 杨俊¹, 慕妮¹, 刘尧刚²

(1. 南通市食品药品监督检验中心, 江苏南通 226006; 2. 南通市通州区综合检验检测中心, 江苏南通 226300)

摘要:采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定不同等级菜籽油中的挥发性气味物质。以总峰面积和出峰数量为指标,采用单因素实验对顶空固相微萃取条件(萃取头、萃取温度、吸附时间、解吸时间)进行优化,并在最优条件下对一级、三级、四级菜籽油的挥发性气味物质进行鉴定。结果表明:检测菜籽油中挥发性气味物质的最优顶空固相微萃取条件为采用 50/30 μm CAR/DVB/PDMS 萃取头、萃取温度 75 $^{\circ}\text{C}$ 、吸附时间 30 min、解吸时间 2 min,在此条件下经过 GC-MS 检测出的菜籽油挥发性气味物质成分最多,总峰面积最大。在最优萃取条件下测得一级、三级、四级菜籽油中挥发性气味物质分别有 11、17、25 种,其中一级菜籽油的主要挥发性气味物质为醛类,占 57.94%;三级、四级菜籽油的主要挥发性气味物质为硫甙降解产物和杂环类物质,分别占 37.33%、50.52% 和 17.50%、25.90%。

关键词:菜籽油;挥发性气味物质;固相微萃取

中图分类号:TS225.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)11-0040-05

Optimization of headspace solid phase microextraction and identification of volatile odor substances in different grades of rapeseed oils

ZHOU Yimei¹, DING Hongmei¹, CHEN Dandan¹, CHENG Xiaohong¹,
YANG Jun¹, MU Ni¹, LIU Yaogang²

(1. Nantong Food and Drug Inspection Center, Nantong 226006, Jiangsu, China; 2. Tongzhou District Comprehensive Inspection and Testing Center of Nantong City, Nantong 226300, Jiangsu, China)

Abstract: Headspace solid phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry was used to determine the volatile odor substances in different grades of rapeseed oils. The headspace solid phase microextraction conditions (extraction head, extraction temperature, adsorption time, and desorption time) were optimized by single factor experiment using total peak area and number of peaks as indicators. Under the optimal conditions, the volatile odor substances in the first, third and fourth grade rapeseed oils were identified. The results showed that the optimal headspace solid phase microextraction conditions were obtained as follows: with 50/30 μm CAR/DVB/PDMS as extraction head, adsorption time 30 min, extraction temperature 75 $^{\circ}\text{C}$, and desorption time 2 min. Under the optimal extraction conditions, the most volatile odor substances of rapeseed oil were detected by GC-MS with the largest total peak area, and 11, 17 and 25 volatile flavor components were measured in the first, third and fourth grade rapeseed

oils, respectively. The main volatile odor substances of the first grade rapeseed oil were aldehydes, accounting for 57.94%; the main volatile odor substances of the third and fourth grade rapeseed oils were thioside degradation products and heterocyclic substances, accounting for 37.33%, 50.52% and 17.50%, 25.90%,

收稿日期:2020-12-25;修回日期:2021-06-27

基金项目:南通市市级社会民生科技项目(MS12021027);南通市市级科技计划(JCZ18030)

作者简介:周易枚(1983),女,工程师,主要从事食品检验方面的工作(E-mail)yimei4876@163.com。

通信作者:刘尧刚,高级工程师,硕士(E-mail)yaogangliu@163.com。

respectively.

Key words: rapeseed oil; volatile odor substance; solid phase microextraction

菜籽油是我国食用油消费市场的第二大油品^[1], 气味是菜籽油产品感官评价中的一个重要指标。当前对菜籽油气味进行检测的国标方法(GB/T 1536—2004)是依靠人的感觉器官进行检测, 不能对气味物质进行定性定量分析。由于菜籽油中挥发性气味物质含量较低、组成复杂, 对其进行检测需要采用合适的前处理方法。目前油脂中挥发性气味物质检测的前处理方法有超临界流体萃取法、蒸馏萃取法^[2]及顶空固相微萃取法(HS-SPME)等^[3-7]。与超临界流体萃取法及蒸馏萃取法相比, 顶空固相微萃取法具有样品处理时间短, 步骤较简单, 对油脂中的挥发性气味物质不会造成破坏等优点, 更适用于油脂中挥发性气味物质检测的前处理。

目前对于不同等级菜籽油挥发性成分组成鉴定的报道较少。因此, 本研究采用顶空固相微萃取法提取菜籽油中的挥发性气味物质, 并优化萃取条件, 在最优萃取条件下采用气相色谱-质谱仪进行检测, 结合谱库检索及人工谱图分析, 对同一品牌不同等级菜籽油中的挥发性气味物质进行鉴别, 以期为菜籽油精炼加工工艺的选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

某品牌一级、三级和四级菜籽油(本实验未选取二级菜籽油是因为该品牌未生产二级菜籽油), 制取原料为传统油菜籽。

手动固相微萃取装置、75 μm CAR/PDMS 萃取纤维头、65 μm PDMS/DVB 萃取纤维头、85 μm PA 萃取纤维头、50/30 μm CAR/DVB/PDMS 萃取纤维头, 美国 Supelco 公司; 7890 + 7000D 气相色谱质谱仪, 美国安捷伦公司。

1.2 实验方法

1.2.1 菜籽油中挥发性气味物质的固相微萃取

取 5 mL 菜籽油样品置于 20 mL 带有聚四氟乙烯硅胶垫的盖子密封的棕色顶空瓶中, 置于一定温度水浴中加热 30 min, 然后将经过老化的 SPME 萃取头(见表 1)针头插入顶空瓶内, 伸出纤维头, 吸附一定时间后, 手动进样, 在气相色谱仪进样口伸出纤维头解吸一定时间, 然后进行 GC-MS 分析。

1.2.2 GC-MS 分析条件

GC 条件: 安捷伦 HP-5MS 色谱柱(30 m \times

0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序为 45 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min; 载气为 He, 流速 1.0 mL/min; 溶剂延迟时间 4.0 min; 不分流进样; 进样量 1 μL 。

表 1 不同 SPME 萃取头的老化条件

SPME 萃取头	老化温度/ $^{\circ}\text{C}$	老化时间/h
75 μm CAR/PDMS	300	0.5
65 μm PDMS/DVB	230	0.5
85 μm PA	280	0.5
50/30 μm CAR/DVB/PDMS	270	1.0

MS 条件: EI 离子源; 电子轰击能量 70 eV; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 质量扫描范围 30 ~ 450 u。

1.2.3 挥发性气味物质定性定量分析

通过固相微萃取提取出样品中挥发性气味物质, 经过气相色谱质谱仪进行检测, 利用 GC-MS 软件对未知物进行分析, 结合 NIST14 谱库检索及匹配度分析, 再结合文献资料进行人工谱图分析, 确定各挥发性气味物质的化学成分。采用面积归一化法求得各挥发性成分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 固相微萃取条件优化

2.1.1 萃取头的选择

不同的萃取头适合于分析不同的化合物^[8], 根据样品中出峰数量及总峰面积选择合适的萃取头。按 1.2.1 方法, 在萃取温度 75 $^{\circ}\text{C}$ 、吸附时间 30 min、解吸时间 2 min 条件下, 选用 4 种商业 SPME 萃取头(75 μm CAR/PDMS(编号 1), 65 μm PDMS/DVB(编号 2), 85 μm PA(编号 3), 50/30 μm CAR/DVB/PDMS(编号 4))对四级菜籽油中的挥发性气味物质进行萃取, 按 1.2.2 进行 GC-MS 分析, 比较不同萃取头萃取的出峰数量及总峰面积, 考察不同萃取头对萃取效果的影响, 结果见图 1。

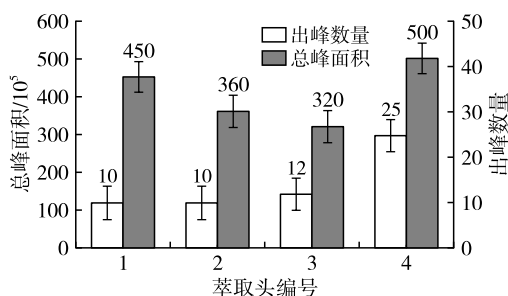


图 1 不同萃取头对萃取效果的影响($n=6$)

由图 1 可看出,4 种 SPME 萃取头中,50/30 μm CAR/DVB/PDMS 萃取头检测出的挥发性气味物质较其他萃取头检测出的挥发性气味物质出峰数量明显增多,且总峰面积明显增大。故后续选择 50/30 μm CAR/DVB/PDMS 萃取头(按表 1 进行老化)萃取菜籽油中挥发性气味物质。

2.1.2 萃取温度的选择

按 1.2.1 方法,在吸附时间 30 min、解吸时间 2 min 条件下,对四级菜籽油中的挥发性气味物质进行萃取,按 1.2.2 进行 GC-MS 分析,比较不同萃取温度下的出峰数量及总峰面积,考察萃取温度对固相微萃取效果的影响,结果见图 2。

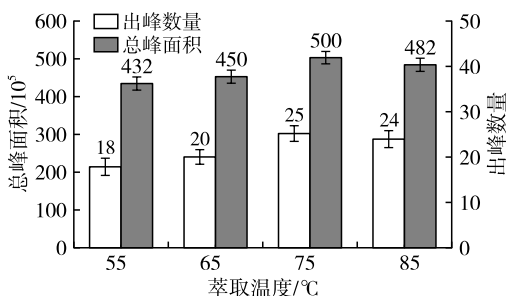


图 2 萃取温度对萃取效果的影响 ($n=6$)

当温度升高时,分子运动加快,能够提高样品中的挥发性气味物质在顶空瓶中的分配时间及分配浓度。当温度达到一定程度,挥发性气味物质在顶空瓶中达到平衡,温度过高也会影响待测物在萃取头中的吸附量,影响固相微萃取的灵敏度^[9]。由图 2 可看出,随萃取温度升高,总峰面积和出峰数量均增大,在萃取温度为 75 $^{\circ}\text{C}$ 时总峰面积和出峰数量均达到最大,之后开始下降。故萃取温度选择 75 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.3 吸附时间的选择

吸附时间是指样品中挥发性物质在顶空瓶与萃取头中浓度达到一致需要的时间,这个时间与待测物在萃取头中的吸附能力、待测物的浓度以及分子的扩散速度等有关。萃取吸附在刚开始时吸附量增加较快,出现拐点后则缓慢上升^[10-11]。因此,可以根据样品的实际情况优化吸附时间。

按 1.2.1 方法,在萃取温度 75 $^{\circ}\text{C}$ 、解吸时间 2 min 条件下,对四级菜籽油中的挥发性气味物质进行萃取,按 1.2.2 进行 GC-MS 分析,比较不同吸附时间下的出峰数量和总峰面积,考察吸附时间对萃取效果的影响,结果见图 3。

由图 3 可看出,在 10~30 min 内,随吸附时间的延长,总峰面积及出峰数量明显增加。但在 30 min 后,总峰面积及出峰数量基本保持稳定。故选

择吸附时间为 30 min。

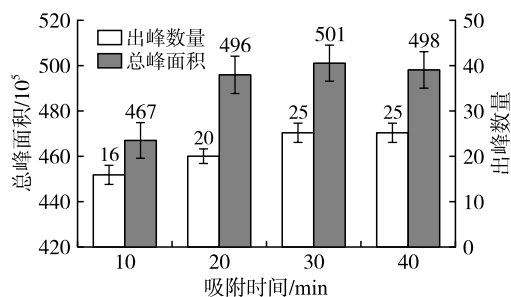


图 3 吸附时间对萃取效果的影响 ($n=6$)

2.1.4 解吸时间的选择

按 1.2.1 方法,在萃取温度 75 $^{\circ}\text{C}$ 、吸附时间 30 min 条件下,对四级菜籽油中的挥发性气味物质进行萃取,按 1.2.2 进行 GC-MS 分析,比较不同解吸时间下的出峰数量和总峰面积,考察解吸时间对萃取效果的影响,结果见图 4。

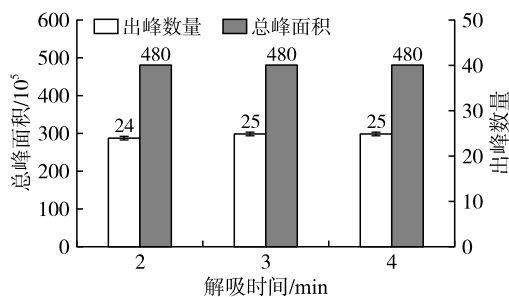


图 4 解吸时间对萃取效果的影响 ($n=6$)

由图 4 可看出,解吸时间对总峰面积和出峰数量影响不大,解吸时间过长会影响萃取头的寿命^[12-13],使萃取头中的涂层化合物进入色谱柱中影响分析结果。因此,选择解吸时间为 2 min。

2.2 挥发性气味成分的鉴定

目前通过各种检测手段检测出的菜籽油中的挥发性气味物质已经达到了 100 多种。张谦益等^[14]研究了不同产地浓香菜籽油中的特征风味物质,发现 4-异硫氰酸酯-1-丁烯、壬醛、2,3,5,6-四氟苯甲醚、甲烯丙基氰、2,5-二甲基吡嗪是不同产地浓香菜籽油的共同特征风味物质。杨涓等^[15]研究了加工工艺对菜籽油中主要挥发性风味成分的影响,发现菜籽油的主要挥发性风味成分主要是硫甙降解产物、氧化挥发物、杂环类物质。其中硫甙降解产物主要为 2-甲代-1-丙烯基-氰、5-己腈、1-丁烯基-异硫氰酸、苯基丙基、2-苯基乙基异硫氰酸酯;氧化挥发物及杂环类物质主要为反 2-反 4-庚二烯醛、反 2-反 4-癸二烯醛、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛、壬醛。

本研究以 50/30 μm CAR/DVB/PDMS 为萃取头,在萃取温度 75 $^{\circ}\text{C}$ 、吸附时间 30 min、解吸时间

2 min 条件下,按 1.2.1 方法进行一级、三级、四级菜籽油中挥发性气味物质的萃取,按 1.2.2 进行检测,得到 3 种菜籽油的主要挥发性气味物质及相对含量,结果见表 2。

表 2 一级、三级、四级菜籽油中挥发性气味成分及相对含量 %

化合物	一级菜籽油	三级菜籽油	四级菜籽油
醛类			
糠醛	ND	3.47	2.89
正己醛	ND	ND	ND
苯甲醛	19.57	ND	1.58
壬醛	20.14	10.58	2.00
5-甲基呋喃醛	ND	ND	1.29
2-丙烯醛	ND	ND	ND
2,3-二甲基丁醛	18.23	2.89	ND
醇类			
苯乙醇	10.54	9.74	8.45
酮类			
甲基庚烯酮	ND	2.47	1.54
2H-5-甲基噻吩酮	ND	2.58	2.38
酸类			
乙酸	ND	3.87	1.58
壬酸	6.48	ND	ND
烷烃类			
戊烷	ND	9.57	1.87
3,5-二甲基辛烷	5.92	ND	ND
癸烷	5.47	ND	ND
硫甙降解产物			
5-氰基-1-戊烯	ND	10.32	10.54
4-异硫氰基-1-丁烯	ND	15.57	12.82
苯基丙腈	ND	11.44	8.57
3-丁烯腈	5.85	ND	9.67
甲基腈	4.24	ND	8.92
杂环类			
吡啶	ND	ND	3.47
2-甲基吡嗪	ND	ND	2.57
2-乙基-5-甲基吡嗪	ND	3.41	2.97
2-乙基-6-甲基吡嗪	ND	3.54	2.84
2,3-二甲基吡嗪	ND	3.21	2.42
5-甲基-2-呋喃甲醛	ND	ND	1.04
N-甲基吡咯	1.08	ND	2.87
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	2.48	ND	3.89
2,5-二甲基吡嗪	ND	2.57	1.17
2,6-二甲基吡嗪	ND	2.29	1.26
1-甲基吡啶	ND	2.48	1.40

注:ND 表示未检出。

由表 2 可知,一级菜籽油中的主要挥发性气味物质有 11 种,其中醛类占 57.94%,烷烃类占 11.39%,醇类占 10.54%,酸类占 6.48%,硫甙降解产物占 10.09%,杂环类占 3.56%。三级菜籽油中主要挥发性气味物质有 17 种,其中硫甙降解产物占 37.33%,杂环类占 17.50%,醛类占 16.94%,醇类占 9.74%,烷烃类占 9.57%,酮类占 5.05%,酸类占 3.87%。四级菜籽油中主要挥发性气味物质有 25 种,其中硫甙降解产物占 50.52%,杂环类占 25.90%,醛类占 7.76%,醇类占 8.45%,烷烃类占 1.87%,酮类占 3.92%,酸类占 1.58%。一级菜籽油中主要挥发性气味物质为醛类,三级、四级菜籽油中主要挥发性气味物质为硫甙降解产物和杂环类物质。其中:一级菜籽油中主要挥发性气味成分为壬醛、苯甲醛、2,3-二甲基丁醛、苯乙醇、壬酸、3,5-二甲基辛烷等;三级菜籽油中主要挥发性气味成分为 4-异硫氰基-1-丁烯、苯基丙腈、壬醛、5-氰基-1-戊烯、苯乙醇、戊烷等;四级菜籽油中主要挥发性气味成分为 4-异硫氰基-1-丁烯、5-氰基-1-戊烯、3-丁烯腈、甲基腈、苯基丙腈、苯乙醇、吡啶、2-乙基-5-甲基吡嗪等。

综上,一级菜籽油的气味主要是由醛类、醇类及烷烃类物质共同作用的结果;三级菜籽油的气味主要是由硫甙降解产物、杂环类和醛类物质共同作用的结果;四级菜籽油的气味主要是由硫甙降解产物和杂环类物质共同作用的结果。

3 结论

采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定菜籽油中的挥发性气味物质,对挥发性气味物质的固相微萃取条件(萃取头、吸附温度、吸附时间、解吸时间)进行优化,并采用该方法对不同等级菜籽油挥发性气味物质的组成及相对含量进行测定。结果表明:采用 50/30 μm CAR/DVB/PDMS 萃取头,在萃取温度 75 $^{\circ}\text{C}$ 、吸附时间 30 min、解吸时间 2 min 条件下,对菜籽油中挥发性气味物质进行顶空固相微萃取,经过 GC-MS 检测出的挥发性气味物质成分最多,总峰面积最大。采用本文优化的方法对某品牌的一级、三级和四级菜籽油中挥发性气味物质进行测定发现,不同等级菜籽油中挥发性气味成分存在显著的不同,精炼程度越高,菜籽油中挥发性气味成分越少。精炼过程对菜籽油中挥发性气味物质的影响有待深入研究,以优化合适的精炼工艺条件帮助企业获得更受消费者喜爱的具有浓郁菜籽油气味的产品。

(下转第 72 页)

- [3] 贾文志,刘聪,胡一鸣,等.单甘酯合成方法的研究进展[J].湖北理工学院学报,2018,34(2):24-31.
- [4] 周路,洪梅,顾怡,等.单硬脂酸甘油酯的应用研究及其生产工艺现状[J].化工时刊,2013,27(5):44-49.
- [5] 彭立凤.脂肪酸单甘油酯的性能和酶法合成[J].粮油食品科技,2000,8(1):19-21.
- [6] CUI M N, MAO L, LU Y, et al. Effect of monoglyceride content on the solubility and chemical stability of β -carotene in organogels [J]. LWT - Food Sci Technol, 2019, 106:83-91.
- [7] 杨博,薛永强.月桂酸单甘酯在畜禽生产中应用的研究进展[J].饲料工业,2020,41(18):6-12.
- [8] 吴胜,彭艳.月桂酸单甘酯在畜禽生产中的应用效果及其机制的研究进展[J].饲料研究,2019,42(8):109-112.
- [9] 殷晶莉,杨占红.单甘酯的合成及在塑料工业中的应用[J].塑料助剂,2012(6):11-15.
- [10] HERMIDA L, ABDULLAH A Z, MOHAMED A R. Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst [J]. Chem Eng J, 2011, 174(2/3):668-676.
- [11] 翟凤英,尹红娜,吕微.高纯度单甘油月桂酸酯的合成[J].河南科学,2013(9):1352-1354.
- [12] 胡隼,王鹏,王芳,等.脂肪酶催化大豆色拉油甘油解合成单甘酯[J].中国粮油学报,2007,22(3):80-84.
- [13] 朱启思,杨继国,曾凡逵,等.有机溶剂体系中酶法合成不饱和脂肪酸单甘酯[J].中国油脂,2010,35(4):37-40.
- [14] 徐怀德,唐菊,刘立芳.猪胰脂肪酶水解花椒籽油动力学及条件优化[J].食品科学,2010,31(15):55-59.
- [15] 曾哲灵,高道龙,龙俊敏,等.胰脂肪酶催化樟树籽仁和甘油合成中碳链单甘油酯[J].中国油脂,2012,37(1):23-28.
- [16] MONTEIRO J B, NASCIMENTO M G, NJNOW J L. Lipase-catalyzed synthesis of monoacylglycerol in a homogeneous system [J]. Biotechnol Lett, 2003, 25(8):641-644.
- [17] WIPHUM K, ARAN H K. Glycerolysis of palm olein by immobilized lipase PS in organic solvents [J]. Enzyme Microb Technol, 2004, 35(2/3):218-222.
- [18] YANG T K, REBSDORF M, ENGELRUD U, et al. Enzymatic production of monoacylglycerols containing polyunsaturated fatty acids through an efficient glycerolysis system [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(5):1475-1481.
- [19] DAMSTRUP M L, JENSEN T, SPARSØ F V, et al. Production of heat-sensitive monoacylglycerols by enzymatic glycerolysis in tert-pentanol: process optimization by response surface methodology [J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 83(1):27-33.

(上接第43页)

参考文献:

- [1] 王瑞元.中国菜籽油的生产和消费情况[J].中国油脂,2019,44(11):1-2.
- [2] 蒋黎艳,谭姣,肖新生.植物油中挥发性风味成分分析鉴定技术研究进展[J].中国粮油学报,2021,36(5):74-83.
- [3] 陈宜.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术分析食用植物油的挥发性成分[J].福建轻纺,2019(4):24-32.
- [4] 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(1):297-299.
- [5] 王茜茜,易起达,袁建,等.顶空-气质联用分析一级菜籽油储藏期间挥发性成分变化[J].食品科技,2013,38(1):187-190.
- [6] 孙卫华,马卉,李泉,等.顶空GC-MS法测定植物油中的6种挥发性苯系物[J].食品工业科技,2012(5):337-383.
- [7] 徐响,董捷,孙丽萍,等.油菜花粉油脂贮藏过程中挥发性成分变化研究[J].食品工业科技,2011(2):88-91.
- [8] 龙奇志,黄永辉,钟海雁,等.茶油挥发物质的固相微萃取条件的优化[J].中国粮油学报,2009,24(1):71-73.
- [9] 刘晓君,金青哲,王姗姗,等.HS-SPME-GC/MS分析花生油挥发性成分技术的优化[J].食品与生物技术学报,2010,29(4):501-504.
- [10] 田怀香,王璋,许时婴.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分离鉴定金华火腿的挥发性风味物质[J].色谱,2006,24(2):177-180.
- [11] 刘晓君,金青哲,刘元法,等.花生油挥发性风味成分的鉴定[J].中国油脂,2008,33(8):40-42.
- [12] 王怡娟,娄永江,陈梨柯.养殖美国红鱼鱼肉中挥发性成分的研究[J].水产科学,2009,28(6):303-307.
- [13] 李培武.甘蓝型油菜叶片与种子硫苷及其相关性研究[D].武汉:华中农业大学,2006.
- [14] 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.
- [15] 杨湄,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.