

# 菜籽油品质多样性与红外光谱特征的研究

朱锐<sup>1</sup>, 李祥慧<sup>2</sup>, 易阳<sup>2</sup>

(1. 长江大学 文理学院, 湖北 荆州 434020; 2. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院, 武汉 430023)

**摘要:**为对菜籽油的品质监控和快速检测提供科学依据, 测定 49 种菜籽油样品的质量指标和脂肪酸组成, 分析其品质多样性, 并考察其品质特征与傅里叶变换衰减全反射红外光谱的相关性。结果表明: 49 种菜籽油样品过氧化值和酸值的变异系数分别达 63.20% 和 152.90%, 所含主要脂肪酸中棕榈酸、油酸和亚油酸含量的变异系数均未超过 21.38%, 而花生一烯酸含量的变异系数高达 127.09%; 通过分类分析发现, 油样的过氧化值、亚油酸含量和饱和脂肪酸含量与其产地、加工工艺、品种、上架期和质量等级有关; 采用化学计量学方法构建油样红外光谱的共有模式, 以相关系数法分析各光谱的相似度介于 0.68~0.98 之间, 并筛选出 10 个共有峰。以共有峰的峰高均值为自变量, 构建脂肪酸(棕榈酸、油酸、亚油酸、花生一烯酸、饱和脂肪酸和饱和脂肪酸)含量的多元线性回归模型均达显著水平( $p < 0.05$ ), 但过氧化值和酸值的回归模型不显著( $p > 0.05$ )。通过对 30 种热处理油样的验证实验发现, 回归模型能准确预测其不饱和脂肪酸含量, 预测值的相对误差介于 -11.15%~10.95% 之间。综上, 红外光谱法可初步用于市售菜籽油的脂肪酸组成的快速分析。

**关键词:**菜籽油; 品质; 傅里叶红外光谱; 多元线性回归模型

中图分类号: TS225.1; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2022)11-0126-10

## Quality diversity and Fourier transform infrared spectrum characteristic of rapeseed oil

ZHU Rui<sup>1</sup>, LI Xianghui<sup>2</sup>, YI Yang<sup>2</sup>

(1. College of Arts and Sciences, Yangtze University, Jingzhou 434020, Hubei, China; 2. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** To provide scientific basis for quality monitoring and rapid detection of rapeseed oil, forty-nine rapeseed oil samples were collected to determine their quality index and fatty acid composition, their quality diversity was analyzed, as well as the relationship between quality characteristics and attenuated total reflectance - Fourier transform infrared spectrum (ATR - FTIR). The results showed that the coefficients of variation (CV) for the peroxide value (PV) and acid value (AV) of the oil samples were 63.20% and 152.90%, respectively. The CV of the main fatty acids composition of rapeseed oils, palmitic acid, oleic acid and linoleic acid was not more than 21.38%. By comparison, the CV of eicosenoic acid content reached 127.09%. Further classification analysis indicated that the PV, linoleic acid content and unsaturated fatty acid content of the oil samples were associated with their producing areas, processing technologies, rapeseed varieties, shelf periods and quality grades. The ATR - FTIR common model of rapeseed oils was established by chemometrics. The similarity value of each spectrum was analyzed by correlation coefficient method, ranging from 0.68 to 0.98, and 10 common peaks were screened out. Taking the peak height mean value of the common peak as the independent variable, the

收稿日期: 2021-11-21; 修回日期: 2022-06-30

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2016YFD0401103)

作者简介: 朱锐(1984), 男, 副教授, 硕士, 研究方向为图像处理(E-mail)694997567@qq.com。

通信作者: 易阳, 教授, 博士(E-mail)yiy86@whpu.edu.cn。

multiple linear regression models of PV, AV, and main fatty acid content were constructed. The fatty acid models, involving palmitic acid, oleic acid, linoleic acid, eicosenoic acid, unsaturated fatty acid and saturated fatty acid, were all

significant ( $p < 0.05$ ), by contrast, the models of PV and AV were not significant ( $p > 0.05$ ). The results of verification test performed with 30 heat-treated samples indicated that the model could accurately predict the content of unsaturated fatty acid with a relative error range of  $-11.15\% - 10.95\%$ . In conclusion, Fourier transform infrared spectroscopy can be preliminarily used for the rapid analysis of fatty acid composition of the commercially available rapeseed oil.

**Key words:** rapeseed oil; quality; Fourier transform infrared spectrum; multiple linear regression model

菜籽油是我国主要食用植物油之一。菜籽油中不饱和脂肪酸含量较高,且富含有益健康的甾醇、多酚、维生素E和其他微量元素<sup>[1-2]</sup>。此外,菜籽油具有降低胆固醇以及预防冠心病、癌症、糖尿病等多种功效<sup>[3-4]</sup>,对调节机体健康有重要意义。

随着消费能力的提升和健康意识的增强,人们对食用油的品质要求越来越高。影响菜籽油品质的因素较多,油菜籽品种<sup>[5-6]</sup>、预处理方式<sup>[7]</sup>、加工工艺<sup>[4]</sup>、包装及贮藏条件<sup>[8]</sup>均可能导致市售菜籽油的品质多样性。国内外关于市售菜籽油的品质研究表明<sup>[9-12]</sup>,即使是同一质量等级或相同加工工艺生产的菜籽油,其酸值、过氧化值、脂肪酸组成、风味特征、抗氧化特性等亦可能呈现显著差异。目前,对于我国市售菜籽油品质状况的分析较少。

仪器分析结合化学计量学被广泛应用于菜籽油的品质分析<sup>[8, 11, 13-15]</sup>,其中傅里叶红外光谱法(FTIR)是一种方便、高效、无损且环境友好的分析技术,其借助化学基团的特征振动峰能间接识别和表征油脂品质<sup>[16]</sup>,如鉴别废弃烹饪油脂的添加<sup>[13]</sup>、测定油脂的高温降解程度等<sup>[14]</sup>。然而,FTIR技术在菜籽油品质分析方面的应用主要是针对产品掺假和品质劣变,市售菜籽油的FTIR光谱特征差异及

其与产品品质的关联尚不清楚。

本研究采集国内市售的菜籽油样品,分析其过氧化值、酸值和脂肪酸组成的差异,通过分类分析与品质多样性关联的主要因素,探析油样的傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)特征,结合化学计量学方法和多元线性回归(MLR)模型解析光谱特征与品质指标的关联,并以热处理油样品品质指标的实测值和预测值检验模型的可靠性。通过研究市售菜籽油品质多样性与ATR-FTIR的相关性,为菜籽油的品质监控和快速检测提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

49种菜籽油样品,购于京东网上商城,油样产地、加工工艺、质量等级等基本信息如表1所示。

脂肪酸甲酯标准品,美国Sigma公司;14%三氟化硼-甲醇溶液,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;其他试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

7890A气相色谱仪,美国Agilent公司;Nicolet Nexus 670型红外显微拉曼光谱仪,美国尼高力仪器公司。

表1 菜籽油样品信息

样品编号	产地	生产日期	保质期(月)	规格/L	加工工艺	质量等级	品种	测定日期	上架期(月)
A1	加拿大	2017-12-01	24	3.00	压榨	-	芥花籽油	2018-04-19	5
A2	加拿大	2017-08-16	24	1.42	压榨	-	芥花籽油	2018-05-18	9
A3	加拿大	2017-11-21	24	3.00	压榨	1	普通菜籽油	2018-10-18	11
A4	加拿大	2016-10-04	24	0.95	压榨	-	普通菜籽油	2018-10-18	24
A5	加拿大	2018-01-11	24	1.89	冷榨	-	芥花籽油	2018-11-16	10
A6	加拿大	2018-03-28	24	0.95	压榨	-	芥花籽油	2019-01-07	10
A7	加拿大	2018-04-17	18	2.00	压榨	-	普通菜籽油	2019-01-07	9
A8	加拿大	2017-12-17	24	1.00	冷榨	-	芥花籽油	2019-05-22	17
A9	加拿大	2018-03-22	24	1.00	冷榨	-	芥花籽油	2019-06-12	15
A10	加拿大	2018-04-28	24	1.00	冷榨	-	芥花籽油	2019-06-12	14

续表 1

样品编号	产地	生产日期	保质期(月)	规格/L	加工工艺	质量等级	品种	测定日期	上架期(月)
A11	加拿大	2018-08-13	24	1.00	冷榨	-	芥花籽油	2019-06-12	10
A12	加拿大	2018-09-21	24	2.00	冷榨	-	芥花籽油	2019-06-19	9
A13	加拿大	2018-01-25	24	1.00	压榨	-	普通菜籽油	2019-06-19	17
B1	德国	2017-03-07	24	0.75	冷榨	-	芥花籽油	2018-05-07	14
B2	德国	2018-07-30	24	0.75	压榨	-	普通菜籽油	2018-12-26	5
C1	奥地利	2017-03-20	24	0.75	浸出	-	芥花籽油	2018-06-10	15
D1	澳大利亚	2017-04-26	24	1.80	压榨	1	芥花籽油	2018-06-10	14
D2	澳大利亚	2017-10-09	24	4.00	压榨	1	芥花籽油	2019-01-15	15
D3	澳大利亚	2018-09-27	24	5.00	冷榨	-	芥花籽油	2019-01-15	4
D4	澳大利亚	2017-04-29	18	0.75	压榨	-	芥花籽油	2019-04-24	24
D5	澳大利亚	2017-10-30	24	1.00	压榨	-	芥花籽油	2019-05-20	19
E1	波兰	2017-08-12	24	1.00	压榨	-	芥花籽油	2018-06-28	11
F1	意大利	2017-05-17	24	1.00	压榨	-	芥花籽油	2018-06-28	14
G1	日本	2018-02-09	18	1.00	浸出	-	芥花籽油	2018-10-24	9
H1	哈萨克斯坦	2017-09-14	18	1.25	压榨	3	普通菜籽油	2018-10-24	14
I1	斯洛文尼亚	2017-11-15	15	0.50	冷榨	-	普通菜籽油	2018-10-24	11
J1	法国	2017-11-15	24	1.00	压榨	-	芥花籽油	2018-12-26	14
K1	美国	2017-10-12	24	0.95	压榨	-	芥花籽油	2018-12-26	15
K2	美国	2018-02-13	18	1.42	浸出	-	芥花籽油	2018-12-26	11
L1	印度	2018-06-03	12	1.00	压榨	-	普通菜籽油	2019-01-07	7
M1	韩国	2018-08-11	24	0.50	浸出	-	普通菜籽油	2019-01-15	5
M2	韩国	2018-09-18	24	0.90	压榨	-	普通菜籽油	2019-04-24	7
N1	芬兰	2019-03-09	12	0.45	压榨	-	普通菜籽油	2019-04-24	2
O1	西班牙	2018-07-09	24	1.00	浸出	-	芥花籽油	2019-05-22	11
O2	西班牙	2019-01-24	24	1.00	压榨	1	芥花籽油	2019-05-22	4
P1	俄罗斯	2019-03-04	12	0.45	冷榨	-	芥花籽油	2019-05-30	3
Q1	土耳其	2018-11-16	24	3.00	压榨	1	芥花籽油	2019-05-30	7
R1	中国	2019-01-08	18	1.80	压榨	1	普通菜籽油	2019-02-27	2
R2	中国	2018-05-28	18	1.80	压榨	1	普通菜籽油	2019-02-27	9
R3	中国	2018-09-16	18	1.80	压榨	-	芥花籽油	2019-02-27	5
R4	中国	2018-12-19	18	1.80	压榨	3	普通菜籽油	2019-03-29	3
R5	中国	2018-09-29	18	1.80	压榨	3	普通菜籽油	2019-03-29	6
R6	中国	2019-01-17	18	1.80	压榨	1	普通菜籽油	2019-03-29	2
R7	中国	2018-11-15	18	1.80	压榨	4	普通菜籽油	2019-04-12	5
R8	中国	2018-12-26	18	1.80	压榨	3	普通菜籽油	2019-04-12	4
R9	中国	2019-01-06	18	1.80	浸出	1	普通菜籽油	2019-04-12	3
R10	中国	2019-02-12	18	1.80	压榨	1	普通菜籽油	2019-04-17	2
R11	中国	2018-02-27	18	1.80	压榨	1	普通菜籽油	2019-04-17	14
R12	中国	2019-03-26	18	1.80	压榨	1	普通菜籽油	2019-04-17	1

注:质量等级按 GB/T 1536—2004 标注, - 表示等级不明确

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 品质分析

分别参考 GB 5009.227—2016 和 GB 5009.229—2016,采用滴定法测定油样的过氧化值和酸值。参考 GB/T 17376—2008 中三氯化硼法对油样进行脂肪酸甲酯化,并采用气相色谱法测定各脂肪

酸甲酯的含量,分析条件参考文献[16]。

### 1.2.2 ATR-FTIR 分析

红外显微拉曼光谱仪配备氘化三甘氨酸硫酸酯检测器和 ATR 附件。吸取 50  $\mu\text{L}$  油样置于晶体扫描检测:以大气为背景,扫描波数范围为 4 000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描信号累加次数为

16次<sup>[16]</sup>。

### 1.2.3 油样的短时高温处理

油样的短时高温处理参考文献[16]方法:将铸铁锅置于210℃油浴中预热,倒入100g油样,加热5min后水浴冷却至室温。

### 1.2.4 统计分析

实验数据采用“平均值±标准偏差”(n=3)表示。通过SPSS 17.0软件进行单因素方差分析、多元线性回归分析和Pearson相关性分析,以最小显著性差异法分析组间数据在0.05水平的差异显著性。采用ChemPattern化学计量学分析软件(2017 Pro版,科迈恩)对FTIR图进行积分,斜率为0.01,最小相对峰高为0.1%,并以均数作为共有峰统计值拟

合光谱共有模式。

## 2 结果与分析

### 2.1 菜籽油样品的过氧化值和酸值

菜籽油样品的过氧化值、酸值和主要脂肪酸含量见表2。过氧化值反映油脂的初级氧化程度,主要与羟基和分子氧引发的过氧化物产生有关<sup>[17]</sup>。由表2可见,49种菜籽油样品的过氧化值平均值为2.15 mmol/kg,变异系数(CV)为63.20%。其中,样品F1的过氧化值最高,为7.34 mmol/kg。食用油的酸值表征其游离脂肪酸含量,与氧化程度呈正相关。油样酸值(KOH)平均值和CV分别为0.15 mg/g和152.90%,其中样品P1的酸值(KOH)最高,为1.014 mg/g。

表2 菜籽油样品的过氧化值、酸值和主要脂肪酸含量

样品编号	过氧化值/ (mmol/kg)	酸值(KOH)/ (mg/g)	脂肪酸含量/%			
			棕榈酸	油酸	亚油酸	花生一烯酸
A1	1.23 ± 0.02	0.069 ± 0.002	2.26 ± 0.07	42.39 ± 1.43	29.83 ± 0.98	11.98 ± 0.60
A2	4.19 ± 0.05	0.023 ± 0.003	1.99 ± 0.14	41.41 ± 2.98	27.27 ± 1.96	13.38 ± 1.01
A3	0.99 ± 0.12	0.036 ± 0.005	2.06 ± 0.06	44.94 ± 1.39	30.03 ± 0.92	14.14 ± 0.72
A4	3.14 ± 0.23	0.106 ± 0.002	2.99 ± 0.28	60.65 ± 6.17	18.37 ± 1.93	1.19 ± 0.13
A5	2.19 ± 0.05	0.454 ± 0.008	2.92 ± 0.18	63.87 ± 5.43	19.89 ± 2.23	1.21 ± 0.12
A6	1.92 ± 0.23	0.063 ± 0.004	3.34 ± 0.17	68.20 ± 2.71	20.23 ± 0.71	1.07 ± 0.05
A7	1.76 ± 0.08	0.057 ± 0.006	3.46 ± 0.17	65.27 ± 1.78	22.69 ± 0.54	1.07 ± 0.03
A8	4.65 ± 0.11	0.479 ± 0.001	2.59 ± 0.12	64.06 ± 1.25	24.89 ± 0.49	1.36 ± 0.02
A9	2.30 ± 0.13	0.046 ± 0.005	3.92 ± 0.33	66.44 ± 9.04	19.62 ± 2.43	1.19 ± 0.19
A10	2.94 ± 0.17	0.065 ± 0.006	3.94 ± 0.37	65.70 ± 7.14	21.85 ± 2.64	1.08 ± 0.16
A11	2.98 ± 0.16	0.037 ± 0.007	3.77 ± 0.08	65.69 ± 3.34	21.87 ± 1.15	0.99 ± 0.06
A12	1.79 ± 0.34	0.068 ± 0.006	3.84 ± 0.31	66.88 ± 6.35	20.49 ± 1.99	1.04 ± 0.11
A13	2.46 ± 0.17	0.340 ± 0.013	3.52 ± 0.08	65.83 ± 9.21	21.33 ± 3.24	1.10 ± 0.23
B1	0.39 ± 0.15	0.036 ± 0.006	1.94 ± 0.10	45.37 ± 2.47	27.78 ± 1.46	11.45 ± 0.44
B2	2.36 ± 0.13	0.070 ± 0.004	3.37 ± 0.37	63.46 ± 11.30	18.58 ± 3.20	1.20 ± 0.12
C1	2.37 ± 0.12	0.071 ± 0.014	2.70 ± 0.13	39.78 ± 2.01	34.57 ± 0.78	10.29 ± 0.54
D1	3.06 ± 0.07	0.045 ± 0.003	2.10 ± 0.04	38.06 ± 0.79	28.76 ± 0.42	11.32 ± 0.12
D2	2.66 ± 0.15	0.056 ± 0.003	3.28 ± 0.18	62.35 ± 2.04	22.40 ± 0.77	1.06 ± 0.02
D3	0.50 ± 0.20	0.056 ± 0.006	3.28 ± 0.27	65.32 ± 5.13	20.47 ± 1.70	1.06 ± 0.08
D4	1.52 ± 0.02	0.047 ± 0.005	2.79 ± 0.18	54.21 ± 2.69	16.81 ± 0.75	0.88 ± 0.05
D5	1.15 ± 0.04	0.105 ± 0.007	3.07 ± 0.13	63.85 ± 0.93	24.10 ± 0.30	1.26 ± 0.02
E1	0.45 ± 0.08	0.048 ± 0.003	2.27 ± 0.03	45.03 ± 0.91	29.49 ± 0.88	14.79 ± 0.26
F1	7.34 ± 0.14	0.096 ± 0.007	2.91 ± 0.08	45.79 ± 1.35	30.39 ± 0.49	9.79 ± 0.38
G1	0.68 ± 0.14	0.030 ± 0.007	2.97 ± 0.12	60.29 ± 1.55	20.27 ± 0.08	1.11 ± 0.01
H1	3.81 ± 0.02	0.117 ± 0.010	3.55 ± 0.13	65.98 ± 2.15	17.96 ± 0.33	2.19 ± 0.04
I1	1.48 ± 0.37	0.618 ± 0.004	3.70 ± 0.23	70.13 ± 3.41	18.66 ± 0.90	1.04 ± 0.05
J1	2.42 ± 0.14	0.050 ± 0.008	3.69 ± 0.68	63.62 ± 13.02	20.10 ± 4.02	1.08 ± 0.21
K1	2.21 ± 0.27	0.060 ± 0.003	3.08 ± 0.13	60.49 ± 0.30	21.64 ± 0.26	1.06 ± 0.02
K2	1.07 ± 0.16	0.125 ± 0.007	3.11 ± 0.27	63.79 ± 5.21	17.58 ± 1.25	1.42 ± 0.10
L1	0.76 ± 0.12	0.878 ± 0.011	2.46 ± 0.13	40.58 ± 1.94	30.78 ± 0.68	2.54 ± 0.11
M1	0.60 ± 0.05	0.052 ± 0.003	3.74 ± 0.19	62.60 ± 2.27	21.45 ± 0.79	1.09 ± 0.05
M2	0.59 ± 0.07	0.025 ± 0.004	2.77 ± 0.23	54.37 ± 4.20	15.24 ± 1.13	1.23 ± 0.09
N1	1.73 ± 0.01	0.088 ± 0.007	2.84 ± 0.23	50.78 ± 3.77	18.08 ± 1.31	0.96 ± 0.07
O1	3.73 ± 0.20	0.050 ± 0.008	3.47 ± 0.25	68.24 ± 6.13	17.54 ± 1.59	1.36 ± 0.12

续表 2

样品编号	过氧化值/ (mmol/kg)	酸值(KOH)/ (mg/g)	脂肪酸含量/%			
			棕榈酸	油酸	亚油酸	花生一烯酸
O2	1.41 ± 0.12	0.058 ± 0.001	3.56 ± 0.25	67.69 ± 4.10	19.52 ± 1.44	1.27 ± 0.08
P1	2.83 ± 0.14	1.014 ± 0.021	2.99 ± 0.16	57.73 ± 1.78	25.11 ± 0.69	1.43 ± 0.04
Q1	2.08 ± 0.08	0.069 ± 0.006	3.72 ± 0.24	66.60 ± 3.32	16.34 ± 0.80	2.21 ± 0.11
R1	0.43 ± 0.15	0.055 ± 0.003	3.40 ± 0.12	47.75 ± 1.87	16.35 ± 0.62	11.70 ± 0.39
R2	2.27 ± 0.19	0.070 ± 0.001	3.30 ± 0.19	67.24 ± 2.77	20.03 ± 1.05	1.53 ± 0.07
R3	2.13 ± 0.07	0.031 ± 0.003	2.60 ± 0.08	59.10 ± 2.36	17.72 ± 0.71	1.06 ± 0.03
R4	2.13 ± 0.14	0.217 ± 0.010	3.80 ± 0.16	62.56 ± 4.20	15.11 ± 0.93	6.33 ± 0.43
R5	5.31 ± 0.16	0.145 ± 0.009	3.54 ± 0.23	61.15 ± 3.55	19.18 ± 1.14	1.14 ± 0.12
R6	1.23 ± 0.09	0.028 ± 0.002	3.34 ± 0.24	66.35 ± 1.92	19.82 ± 0.57	1.21 ± 0.04
R7	2.83 ± 0.02	0.937 ± 0.012	3.14 ± 0.09	63.41 ± 2.37	21.70 ± 0.92	1.10 ± 0.02
R8	2.56 ± 0.17	0.151 ± 0.002	3.13 ± 0.15	66.56 ± 1.65	19.29 ± 0.47	1.18 ± 0.03
R9	0.82 ± 0.26	0.029 ± 0.002	3.57 ± 0.18	67.92 ± 3.18	17.34 ± 0.83	1.64 ± 0.28
R10	2.30 ± 0.14	0.078 ± 0.002	3.45 ± 0.14	64.02 ± 1.03	19.62 ± 0.28	1.43 ± 0.03
R11	2.75 ± 0.21	0.084 ± 0.003	3.32 ± 0.16	66.71 ± 2.43	20.46 ± 0.41	1.28 ± 0.02
R12	0.92 ± 0.05	0.058 ± 0.002	3.16 ± 0.18	63.33 ± 3.16	17.84 ± 0.68	2.45 ± 0.09
平均值	2.15	0.15	3.14	59.46	21.56	3.39
CV/%	63.20	152.90	17.00	15.53	21.38	127.09

菜籽油的品质与油菜籽品种<sup>[5-6]</sup>、产地<sup>[12]</sup>、加工工艺<sup>[4]</sup>、贮藏条件<sup>[8]</sup>和质量等级<sup>[9]</sup>等因素有关。因此,对不同类别菜籽油样品过氧化值、酸值和脂肪酸含量进行分析,结果如表3所示。由表3可知,49种菜籽油样品中,产地(加拿大、澳大利亚和中国)、加工工艺(压榨、冷榨和浸出)和品种(普通油菜籽和芥花籽)三种分类中各组间的过氧化值无显著差异( $p > 0.05$ )。质量等级分类中,一级油样的过氧

化值显著低于三级油样( $p < 0.05$ ),但这两组与未标注等级组的过氧化值均无显著差异( $p > 0.05$ )。上架1~6月和7~12月的两组油样之间的过氧化值无显著差异( $p > 0.05$ ),但均显著低于13~18月上架期组油样( $p < 0.05$ )。对于酸值,不同分类中各组之间的差异均不显著( $p > 0.05$ )。综上,质量等级为一级的油样可能表现出相对低的氧化程度。

表3 不同类别菜籽油样品过氧化值、酸值和脂肪酸含量分析

类别	样本 量(份)	过氧化值/ (mmol/kg)	酸值(KOH)/ (mg/g)	脂肪酸含量/%					
				棕榈酸	油酸	亚油酸	花生一烯酸	不饱和脂肪酸	饱和脂肪酸
产地									
加拿大	13	2.50 ± 1.07	0.142 ± 0.165	3.12 ± 0.71	60.10 ± 9.99	22.95 ± 3.87 <sup>b</sup>	3.91 ± 5.30	88.24 ± 3.06 <sup>b</sup>	3.79 ± 0.53
澳大利亚	5	1.78 ± 1.06	0.062 ± 0.025	2.90 ± 0.49	56.76 ± 11.30	22.51 ± 4.42 <sup>b</sup>	3.12 ± 4.59	83.54 ± 6.94 <sup>a</sup>	3.64 ± 0.31
中国	12	2.14 ± 1.28	0.157 ± 0.252	3.31 ± 0.30	63.01 ± 5.50	18.71 ± 1.87 <sup>a</sup>	2.67 ± 3.20	85.29 ± 4.08 <sup>ab</sup>	3.73 ± 0.43
加工工艺									
普通压榨	33	2.25 ± 1.41	0.132 ± 0.209	3.07 ± 0.51	58.17 ± 9.52	21.43 ± 4.74	3.85 ± 4.69	84.62 ± 5.78 <sup>a</sup>	3.77 ± 0.47
冷榨	10	2.21 ± 1.27	0.287 ± 0.339	3.29 ± 0.67	63.12 ± 6.98	22.06 ± 2.93	2.19 ± 3.26	88.42 ± 2.07 <sup>b</sup>	3.66 ± 0.68
浸出	6	1.55 ± 1.25	0.060 ± 0.036	3.26 ± 0.40	60.44 ± 10.58	21.46 ± 6.64	2.82 ± 3.67	85.76 ± 2.32 <sup>ab</sup>	4.04 ± 0.53
品种									
普通菜籽油	22	1.97 ± 1.20	0.193 ± 0.267	3.26 ± 0.42	60.98 ± 8.04	20.00 ± 3.89 <sup>a</sup>	2.67 ± 3.53	84.64 ± 6.03	3.80 ± 0.35
芥花籽油	27	2.30 ± 1.48	0.124 ± 0.210	3.04 ± 0.60	58.22 ± 10.08	22.83 ± 4.82 <sup>b</sup>	3.97 ± 4.83	86.26 ± 4.17	3.77 ± 0.64
质量等级									
一级	12	1.74 ± 0.88 <sup>a</sup>	0.056 ± 0.018	3.19 ± 0.54	60.25 ± 10.42	20.71 ± 4.43	4.27 ± 4.95	86.43 ± 4.06	3.88 ± 0.25
三级	4	3.45 ± 1.43 <sup>b</sup>	0.158 ± 0.042	3.51 ± 0.28	64.06 ± 2.62	17.89 ± 1.95	2.71 ± 2.46	85.62 ± 2.53	4.03 ± 0.35
未标注	32	2.12 ± 1.37 <sup>ab</sup>	0.167 ± 0.251	3.07 ± 0.55	58.47 ± 9.40	22.33 ± 4.79	3.21 ± 4.34	85.14 ± 5.76	3.73 ± 0.61
上架期									
1~6月	17	1.84 ± 1.21 <sup>a</sup>	0.184 ± 0.302	3.25 ± 0.40	60.71 ± 7.25	19.82 ± 3.44 <sup>a</sup>	2.84 ± 3.62	84.31 ± 4.80	3.67 ± 0.47
7~12月	16	1.81 ± 1.10 <sup>a</sup>	0.166 ± 0.254	3.07 ± 0.61	59.53 ± 10.56	21.78 ± 4.97 <sup>ab</sup>	3.76 ± 5.16	86.25 ± 5.82	3.83 ± 0.41
13~18月	13	3.03 ± 1.62 <sup>b</sup>	0.119 ± 0.134	3.12 ± 0.64	57.71 ± 11.04	23.98 ± 4.95 <sup>b</sup>	4.17 ± 4.57	87.24 ± 2.77	3.95 ± 0.73
19~24月	3	1.94 ± 1.06 <sup>ab</sup>	0.086 ± 0.034	2.95 ± 0.14	59.57 ± 4.91	19.76 ± 3.84 <sup>ab</sup>	1.11 ± 0.20	81.24 ± 8.70	3.44 ± 0.18

注:不同小写英文字母表示同一分类中不同组间的差异显著( $p < 0.05$ );测定脂肪酸组成时,有10%左右的未定组分,有待进一步分析确定

据报道,相较热榨菜籽油,冷榨菜籽油的游离脂肪酸含量、过氧化值和酸值更低<sup>[18]</sup>,而不同产地

冷榨油的氧化稳定性存在一定差异,比如法国油样的氧化稳定性显著高于英国和爱尔兰油样<sup>[12]</sup>。

不同工艺(冷榨、热榨、水酶法和己烷浸出)制备的菜籽油 DPPH 自由基清除能力及抗氧化剂(维生素 E、甾醇、多酚和 $\beta$ -胡萝卜素)含量亦有明显差异<sup>[4]</sup>。酚类物质含量可能是影响菜籽油品质(氧化稳定性、过氧化值和酸值)的主要因素<sup>[12, 19]</sup>。精炼工艺导致菜籽油总酚含量减少约 80%,其氧化稳定性损失近 60%<sup>[20]</sup>。相比精炼菜籽油,冷榨菜籽油更有利于改善高脂小鼠的抗氧化状态和血脂水平<sup>[19]</sup>。49 种菜籽油样品中,冷榨油样的过氧化值和酸值并未呈现明显的品质优势,可能与品种、产地、加工工艺、上架期等因素有关。

## 2.2 菜籽油样品的脂肪酸组成

由表 2 可知,菜籽油样品的脂肪酸主要由油酸(C18:1n9c, 38.06% ~ 70.13%)、亚油酸(C18:2n6c, 15.11% ~ 34.57%)、棕榈酸(C16:0, 1.94% ~ 3.94%)和花生一烯酸(C20:1, 0.88% ~ 14.79%)组成,其中以花生一烯酸含量的变异系数最大,达 127.09%。此外,菜籽油中还含有少量的肉豆蔻烯酸( $\leq 0.18\%$ )、硬脂酸( $\leq 1.48\%$ )、棕榈一烯酸( $\leq 0.49\%$ )、反油酸( $\leq 0.44\%$ )、反亚油酸( $\leq 1.11\%$ )、花生酸( $\leq 0.60\%$ )、 $\alpha$ -亚麻酸( $\leq 1.85\%$ )、山萘酸( $\leq 0.31\%$ )、顺-二十二碳二烯酸( $\leq 0.63\%$ )和顺-二十二碳五烯酸( $\leq 0.16\%$ )。

不同工艺(冷榨、热榨、水酶法和己烷浸出)制备的菜籽油脂肪酸组成无显著差异<sup>[4]</sup>,但油菜籽的基因型和播种时节可能造成其差异<sup>[6, 21]</sup>。分类比

较 49 种菜籽油样品的脂肪酸组成发现:不同类别中各组油样的棕榈酸、油酸、花生一烯酸和饱和脂肪酸的含量均无显著差异( $p > 0.05$ );中国油样的亚油酸含量显著低于加拿大和澳大利亚油样( $p < 0.05$ ),而后两组之间无显著差异( $p > 0.05$ );上架期 1~6 月的油样多为国产油样,其亚油酸含量亦显著低于上架期 13~18 月的油样( $p < 0.05$ );芥花籽油的亚油酸含量显著高于普通菜籽油( $p < 0.05$ );加拿大油样的不饱和脂肪酸含量显著高于澳大利亚油样( $p < 0.05$ ),但与国产油样均无显著差异( $p > 0.05$ );浸出油样的不饱和脂肪酸含量与压榨油样无显著差异( $p > 0.05$ ),但冷榨油样较压榨油样的不饱和脂肪酸含量高( $p < 0.05$ )。

## 2.3 菜籽油样品的 ATR-FTIR 特征

分析 49 种菜籽油样品在 4 000 ~ 600  $\text{cm}^{-1}$  波数范围的 ATR-FTIR 特征,并构建其共有模式。以相对峰高不低于 2% 筛选 10 个共有峰,见表 4。其中:2 923.56  $\text{cm}^{-1}$  和 1 378.85  $\text{cm}^{-1}$  分别为 C—H (—CH<sub>3</sub>) 的对称伸缩振动峰和对称弯曲振动峰;2 854.13  $\text{cm}^{-1}$  和 1 461.78  $\text{cm}^{-1}$  分别为 C—H (—CH<sub>2</sub>) 的非对称伸缩振动峰和剪式弯曲振动峰;1 745.26  $\text{cm}^{-1}$  为 C=O (酯) 的伸缩振动峰;1 241.93、1 162.87  $\text{cm}^{-1}$  和 1 066.44  $\text{cm}^{-1}$  均为甘油三酯中碳氧单键(C—O)的伸缩振动峰;721.25  $\text{cm}^{-1}$  为碳链(—CH<sub>2</sub>)骨架内的摇摆振动峰;642.18  $\text{cm}^{-1}$  为 O—H 的面外弯曲振动峰<sup>[16]</sup>。

表 4 49 种菜籽油样品的 ATR-FTIR 光谱共有峰的相对峰高

样品编号	ATR-FTIR 光谱共有峰的相对峰高/%									
	2 923.56 $\text{cm}^{-1}$	2 854.13 $\text{cm}^{-1}$	1 745.26 $\text{cm}^{-1}$	1 461.78 $\text{cm}^{-1}$	1 378.85 $\text{cm}^{-1}$	1 241.93 $\text{cm}^{-1}$	1 162.87 $\text{cm}^{-1}$	1 066.44 $\text{cm}^{-1}$	721.25 $\text{cm}^{-1}$	642.18 $\text{cm}^{-1}$
A1	11.81	7.42	9.17	3.60	2.74	4.49	8.94	-	6.56	12.96
A2	11.87	7.07	9.27	3.82	3.16	4.70	8.71	5.85	5.09	10.20
A3	16.35	9.57	9.09	4.16	5.19	6.67	8.93	13.44	5.05	37.33
A4	15.95	9.68	10.33	4.58	5.22	6.62	9.47	11.92	7.09	29.81
A5	13.10	8.37	10.18	4.25	3.43	4.94	9.16	5.88	5.82	13.14
A6	14.13	7.95	8.69	2.81	3.45	4.83	7.74	10.05	5.44	21.65
A7	13.67	7.74	8.70	2.71	3.18	4.58	7.71	9.15	5.51	14.53
A8	13.76	7.54	7.66	2.32	2.97	4.45	7.26	9.53	3.69	-
A9	10.54	6.46	8.46	2.95	1.77	3.45	7.97	4.13	4.57	8.49
A10	11.47	6.81	8.32	2.88	2.22	3.83	7.90	4.79	4.10	13.39
A11	13.27	7.55	8.21	3.00	3.18	4.69	7.87	8.41	3.80	3.86
A12	11.18	7.08	8.65	3.36	2.27	3.92	8.36	4.59	4.65	16.87
A13	13.16	7.84	8.35	3.03	3.04	4.78	8.29	7.58	4.32	15.74
B1	11.73	7.36	9.17	3.57	2.68	4.40	8.90	5.24	6.36	6.89
B2	16.13	9.68	10.35	4.54	5.34	6.73	9.48	12.50	7.20	34.11
C1	11.78	7.13	9.02	3.39	2.54	4.03	8.22	4.97	4.07	-

续表 4

样品编号	ATR - FTIR 光谱共有峰的相对峰高/%									
	2 923.56 cm <sup>-1</sup>	2 854.13 cm <sup>-1</sup>	1 745.26 cm <sup>-1</sup>	1 461.78 cm <sup>-1</sup>	1 378.85 cm <sup>-1</sup>	1 241.93 cm <sup>-1</sup>	1 162.87 cm <sup>-1</sup>	1 066.44 cm <sup>-1</sup>	721.25 cm <sup>-1</sup>	642.18 cm <sup>-1</sup>
D1	11.86	6.99	9.18	3.77	3.13	4.63	8.62	5.81	5.09	-
D2	11.47	6.69	8.72	2.61	1.87	3.39	7.65	4.30	4.19	0.36
D3	13.39	7.87	8.95	2.95	2.92	4.35	7.92	7.35	4.72	-
D4	13.40	6.63	6.62	1.61	2.62	4.19	6.83	10.53	3.91	13.65
D5	13.37	7.87	8.82	3.12	3.15	4.61	8.04	7.70	4.12	-
E1	15.79	9.33	9.12	4.13	4.79	6.25	8.85	11.84	5.05	42.45
F1	16.43	9.67	9.22	4.24	5.12	6.57	8.98	12.72	5.14	39.38
G1	14.67	9.26	10.22	4.58	4.64	5.95	9.11	9.53	6.21	-
H1	14.39	9.11	10.07	4.46	4.44	5.76	9.04	9.02	6.16	10.50
I1	13.92	8.86	9.96	4.33	4.05	5.38	8.88	7.94	6.03	4.58
J1	13.96	8.76	10.26	4.27	3.97	5.46	9.31	7.73	6.33	11.97
K1	21.82	12.65	10.80	6.23	-	10.19	10.30	23.52	8.50	39.89
K2	19.00	11.10	10.50	5.24	-	8.45	9.85	18.12	7.54	27.88
L1	15.26	8.55	7.68	2.82	-	4.55	7.09	10.52	5.88	20.46
M1	10.33	6.41	9.28	3.02	1.50	3.11	8.07	3.71	4.42	11.68
M2	12.30	6.30	6.98	1.65	2.05	3.66	6.94	7.91	3.44	3.08
N1	9.75	5.10	7.18	1.46	0.73	2.49	6.85	3.47	3.21	9.11
O1	10.44	6.16	8.09	2.66	1.40	2.97	7.45	3.77	4.11	18.20
O2	12.10	6.69	7.65	2.06	2.03	3.59	7.18	6.35	3.60	-
P1	10.58	6.59	9.17	3.12	1.92	3.56	8.12	4.25	4.49	2.79
Q1	16.56	9.42	8.77	3.52	4.85	6.13	8.16	13.60	4.34	8.42
R1	11.56	7.44	9.22	3.68	2.40	3.85	8.37	4.69	5.35	-
R2	11.91	7.47	9.48	3.69	2.99	4.53	8.71	5.46	6.39	20.75
R3	13.23	8.11	9.49	3.88	3.73	5.24	8.84	7.82	6.87	20.01
R4	9.30	5.25	7.43	1.56	0.32	1.97	6.80	2.73	3.45	1.23
R5	10.59	6.09	7.82	1.87	1.21	2.79	7.20	3.69	4.01	-
R6	11.21	6.47	7.88	1.99	1.50	3.07	7.27	4.20	4.49	15.76
R7	10.93	6.95	9.43	3.35	1.91	3.58	8.43	4.17	5.18	22.77
R8	10.76	6.68	9.11	2.97	1.62	3.31	8.17	3.98	4.85	22.69
R9	11.66	7.09	9.35	3.35	2.45	4.06	8.54	4.90	5.37	17.95
R10	10.12	6.16	8.58	2.87	1.55	3.18	7.86	3.94	4.42	13.58
R11	11.75	6.92	8.64	2.86	2.44	4.12	8.16	5.66	4.70	2.49
R12	14.48	8.73	9.40	3.86	4.25	5.81	8.94	10.00	5.73	3.64
平均值	13.02	7.73	8.91	3.32	2.73	4.65	8.27	7.53	5.11	13.15
CV/%	18.93	18.94	10.68	29.65	51.61	32.49	10.00	56.03	23.13	90.70

注：- 表示未检出或特征峰相对峰高低于 0.1%

采用相关系数法分析菜籽油样品的光谱差异,各图谱与共有模式的相似度介于 0.68~0.98 之间,这可能与脂肪酸链长、不饱和程度和酰基形式有关<sup>[22]</sup>。推测光谱的差异可能主要存在于指纹区,尤其是 1 066.44 cm<sup>-1</sup>和 642.18 cm<sup>-1</sup>处共有峰相对峰高的变异系数高达 56.03% 和 90.70% (表 4)。

以 10 个 ATR - FTIR 共有峰的峰高均值为自变

量( $X_1 \sim X_{10}$  分别为 2 923.56、2 854.13、1 745.26、1 461.78、1 378.85、1 241.93、1 162.87、1 066.44、721.25 cm<sup>-1</sup> 和 642.18 cm<sup>-1</sup> 峰高),以过氧化值( $Y_1$ )、酸值( $Y_2$ )、棕榈酸含量( $Y_3$ )、油酸含量( $Y_4$ )、亚油酸含量( $Y_5$ )、花生一烯酸含量( $Y_6$ )、不饱和脂肪酸含量( $Y_7$ )和饱和脂肪酸含量( $Y_8$ )为响应值,建立 MLR 模型,各模型的非标准化系数及显著性水平如表 5 所示。

表5 菜籽油 ATR-FTIR 光谱共有峰与品质指标的多元线性回归模型

波数/cm <sup>-1</sup>	回归模型	回归模型中常量和自变量的非标准化系数							
		过氧化值 (Y <sub>1</sub> )	酸值 (Y <sub>2</sub> )	棕榈酸 (Y <sub>3</sub> )	油酸 (Y <sub>4</sub> )	亚油酸 (Y <sub>5</sub> )	花生一烯酸 (Y <sub>6</sub> )	不饱和脂肪酸 (Y <sub>7</sub> )	饱和脂肪酸 (Y <sub>8</sub> )
	常量	17.570	1.376	8.313	170.003*	13.654	-36.138	149.568**	4.944
2 923.56	X <sub>1</sub>	-0.813	-0.160	-1.514**	-34.681***	8.894	10.636*	-14.299**	0.121
2 854.13	X <sub>2</sub>	-0.151	0.410	2.114**	42.869***	-9.367	-12.484*	19.673**	-0.246
1 745.26	X <sub>3</sub>	0.929	0.030	0.704*	19.226**	-2.992	-8.252**	7.093*	0.248
1 461.78	X <sub>4</sub>	0.396	0.072	-1.358*	-39.251***	11.638*	13.929**	-11.951*	0.768
1 378.85	X <sub>5</sub>	0.083	-0.037	-0.115	-1.763	0.138	0.924	-0.590	0.040
1 241.93	X <sub>6</sub>	2.476	-0.088	1.029	32.721**	-2.792	-10.896	18.603*	-0.195
1 162.87	X <sub>7</sub>	-2.576	-0.285	-0.948	-22.319	-1.121	9.897	-12.999	-0.286
1 066.44	X <sub>8</sub>	-0.166	0.005	0.110	2.083	-2.368**	-0.882	-1.297	0.015
721.25	X <sub>9</sub>	-0.568	0.001	-0.208	-2.135	-1.729	-0.459	-4.592***	-0.542***
642.18	X <sub>10</sub>	0.036	0.001	0.004	0.114	0.077	-0.002	0.197*	0.017*
回归模型显著性		0.819	0.420	0.014*	0.001**	0.032*	0.001**	0.002**	0.001**
模型决定系数(R <sup>2</sup> )		0.133	0.217	0.412	0.550	0.377	0.496	0.492	0.501
预测值标准偏差/%		0.495	0.110	0.342	6.846	2.829	3.031	3.574	0.374

注: \*表示  $p < 0.05$ , \*\*表示  $p < 0.01$ , \*\*\*表示  $p < 0.001$

由表5可知, Y<sub>1</sub>和Y<sub>2</sub>的MLR模型不显著( $p > 0.05$ ),其他模型均达显著( $p < 0.05$ )或极显著水平( $p < 0.01$ ),且P-P图(略)显示模型残差符合正态分布。模型Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>5</sub>、Y<sub>6</sub>、Y<sub>7</sub>和Y<sub>8</sub>的预测值标准偏差分别为0.342%、6.846%、2.829%、3.031%、3.574%和0.374%。由此说明,结合ATR-FTIR和化学计量学方法可初步预测菜籽油脂肪酸组成,与前期研究结果吻合<sup>[16]</sup>。

由表5可知:2 923.56、2 854.13、1 745.26 cm<sup>-1</sup>和1 461.78 cm<sup>-1</sup>处峰高均与Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>6</sub>和Y<sub>7</sub>相关( $p < 0.05$ );1 461.78 cm<sup>-1</sup>和1 066.44 cm<sup>-1</sup>处峰高均与Y<sub>5</sub>相关( $p < 0.05$ );1 241.93 cm<sup>-1</sup>处峰高与Y<sub>4</sub>和Y<sub>7</sub>呈显著正相关( $p < 0.05$ );721.25 cm<sup>-1</sup>和642.18 cm<sup>-1</sup>处峰高亦与Y<sub>7</sub>和Y<sub>8</sub>相关( $p < 0.05$ )。Mahboubifar等<sup>[22]</sup>

研究发现,在4 000 ~ 550 cm<sup>-1</sup>范围内与食用油品质(过氧化值、酸值、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸)关联的变量达1 213 ~ 1 302个,以主要特征峰(3 353、2 577 cm<sup>-1</sup>和925 cm<sup>-1</sup>)构建品质指标回归模型并不可行。而本研究中模型Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>5</sub>、Y<sub>6</sub>、Y<sub>7</sub>和Y<sub>8</sub>中,10个自变量可解释响应值总变异的41.2%、55.0%、37.7%、49.6%、49.2%和50.1%,说明还有其他品质关联特征峰有待挖掘。

经短时高温加热后,葵花籽油的ATR-FTIR光谱有所变化,特别是共有峰的峰高改变,甚至消失<sup>[16]</sup>。为检验ATR-FTIR/MLR模型在脂肪酸含量预测方面的可靠性,将菜籽油样品经短时高温处理后进行光谱扫描,并提取共有峰峰高用于模型的预测分析,结果如表6所示。

表6 基于多元线性回归模型的热处理菜籽油样品的脂肪酸含量预测

样品	自变量										预测值(脂肪酸含量)/%						实测值(脂肪酸含量)/%					
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>9</sub>	X <sub>10</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>6</sub>	Y <sub>7</sub>	Y <sub>8</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>6</sub>	Y <sub>7</sub>	Y <sub>8</sub>
A1	12.33	7.64	9.30	3.74	3.07	4.79	9.01	5.71	6.78	17.79	2.59	51.58	20.53	6.61	79.97	3.06	2.25	42.35	29.69	12.34	85.90	2.72
A2	12.83	7.52	9.31	4.00	3.71	5.04	8.74	7.70	5.40	0.00	2.11	37.23	25.09	11.07	75.46	3.88	1.96	40.86	26.72	12.98	83.16	3.91
A3	16.15	9.40	9.06	4.05	5.00	6.47	8.84	12.91	4.92	53.30	2.92	56.15	27.01	7.79	93.09	4.79	2.07	44.63	29.71	13.47	90.28	4.23
A4	15.37	9.35	10.31	4.44	4.85	6.29	9.44	10.80	6.81	0.00	2.77	56.26	18.78	4.10	79.96	3.21	3.15	62.14	18.70	1.19	82.78	3.71
A5	11.71	7.55	10.07	3.91	2.58	4.17	8.92	4.84	4.86	0.00	3.38	60.20	21.31	4.25	86.86	4.18	2.97	65.90	20.22	1.23	88.25	3.44
A6	15.03	8.43	8.88	3.11	0.00	5.48	7.98	11.94	6.17	12.32	3.56	73.10	15.75	-5.60	83.14	2.97	3.27	68.50	20.02	1.11	90.38	3.67
A7	15.16	8.40	8.88	3.08	0.00	5.58	7.99	12.44	6.07	0.00	3.46	71.38	14.59	-5.62	80.16	2.80	3.44	65.65	22.76	1.08	90.22	3.78
A8	14.41	7.90	7.78	2.47	3.40	4.85	7.38	10.87	3.89	9.03	3.35	64.90	20.17	0.65	86.70	3.86	2.63	64.31	24.57	1.35	91.16	2.82
A9	10.85	6.60	8.42	2.92	1.93	3.61	7.99	4.36	4.28	14.01	3.36	61.85	21.71	3.75	88.70	4.04	3.73	66.87	19.53	1.25	88.91	4.02
A10	12.38	7.16	8.13	2.96	2.71	4.23	7.80	6.57	3.87	0.00	2.97	52.69	24.39	6.33	85.10	4.02	4.09	65.39	21.79	1.00	89.24	4.57
A11	15.02	8.74	8.81	3.74	4.37	5.79	8.46	11.05	4.23	0.00	2.94	53.27	24.01	6.89	85.94	4.17	3.67	65.61	22.17	1.03	89.93	4.18
A12	12.36	7.47	8.37	3.03	2.69	4.41	8.25	6.00	4.27	11.99	3.40	63.74	21.98	4.01	91.13	3.87	3.78	67.40	20.37	0.39	89.31	4.18



续表 6

样品	自变量										预测值(脂肪酸含量)/%						实测值(脂肪酸含量)/%					
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$	$X_{10}$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$	$Y_6$	$Y_7$	$Y_8$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$	$Y_6$	$Y_7$	$Y_8$
A13	14.24	8.43	8.44	3.19	3.64	5.33	8.43	9.54	4.58	18.27	3.43	66.60	20.28	3.03	91.15	3.80	3.44	65.58	21.38	1.04	89.04	3.68
D1	12.2	7.09	9.18	3.70	3.27	4.60	8.49	6.66	5.03	0.00	2.26	40.50	24.97	9.64	77.04	3.97	2.18	39.31	29.95	11.93	84.01	4.24
D2	12.13	6.95	8.63	2.56	2.17	3.66	7.62	5.59	4.40	0.00	3.23	60.81	21.10	1.15	83.77	3.70	3.34	63.83	22.87	1.07	88.49	3.80
D3	14.55	8.76	9.47	3.52	3.82	5.23	8.43	9.32	5.46	0.00	3.53	68.84	18.60	-0.61	87.25	3.50	3.38	64.43	20.31	1.06	86.51	3.71
D4	14.17	7.19	6.95	1.92	3.09	4.64	7.06	11.52	4.20	10.70	2.51	50.11	19.72	4.27	75.35	3.37	2.87	55.50	17.18	0.91	74.41	3.32
D5	15.03	8.62	8.76	3.28	4.07	5.45	8.06	11.09	4.09	0.00	3.36	63.59	21.53	2.00	88.22	4.08	3.05	63.96	23.95	1.26	90.05	3.52
R1	11.72	7.44	9.13	3.62	2.51	3.99	8.40	4.92	5.83	0.00	2.99	52.39	21.07	5.68	80.25	3.41	3.25	46.19	15.74	11.33	74.40	3.75
R2	12.57	7.76	9.47	3.76	3.42	4.95	8.77	6.85	6.46	4.09	3.06	62.36	17.93	1.91	83.05	3.13	3.32	67.13	20.06	1.53	89.51	3.59
R3	13.75	8.35	9.24	4.09	4.05	5.49	8.77	8.90	6.97	5.52	2.52	49.25	20.38	6.25	77.16	3.02	2.69	61.79	18.31	1.11	81.88	2.91
R4	9.43	5.52	7.95	2.06	0.69	2.30	7.22	3.01	3.65	0.00	3.52	62.96	18.15	1.04	82.96	3.86	3.82	62.39	14.76	6.55	84.55	4.64
R5	9.85	5.60	7.61	1.75	0.75	2.38	7.00	3.23	3.84	12.66	3.55	66.38	18.70	-0.30	85.47	3.74	3.36	57.91	17.89	1.15	77.86	3.59
R6	11.00	6.32	7.91	1.90	1.35	2.94	7.26	3.85	4.44	20.41	3.58	69.60	19.35	-1.26	88.17	3.54	3.30	66.17	19.62	1.22	87.92	3.54
R7	10.55	6.62	9.34	3.23	1.72	3.38	8.29	4.00	4.59	12.11	3.48	63.15	20.15	2.49	86.82	4.21	2.96	57.35	19.23	1.03	78.25	3.21
R8	11.23	7.19	9.37	3.44	1.94	3.56	8.39	4.20	5.21	21.07	3.38	59.73	21.78	4.04	86.59	4.08	3.16	66.23	19.07	1.18	87.37	3.84
R9	11.68	7.40	9.69	3.52	2.40	4.03	8.71	4.73	5.34	23.72	3.43	64.69	20.90	2.62	89.15	4.04	3.47	67.93	17.32	1.77	87.75	3.80
R10	11.39	7.00	9.05	3.09	2.26	3.94	8.32	4.79	4.79	11.16	3.52	68.04	19.49	1.03	89.48	3.83	3.46	64.30	19.31	1.42	86.11	3.78
R11	12.72	7.40	8.73	3.05	3.04	4.68	8.29	7.63	4.84	0.00	3.14	62.53	18.47	2.12	84.12	3.50	3.30	67.09	20.40	1.25	89.65	4.11
R12	15.23	9.06	9.13	4.12	4.71	6.14	8.92	11.37	5.94	3.78	2.59	48.97	21.48	7.76	79.77	3.44	3.32	63.24	17.02	2.61	84.08	3.59

由表 6 可知,30 种油样经热处理后的棕榈酸含量( $Y_3$ )、油酸含量( $Y_4$ )、亚油酸含量( $Y_5$ )、花生一烯酸含量( $Y_6$ )、不饱和脂肪酸含量( $Y_7$ )和饱和脂肪酸含量( $Y_8$ )平均值分别为 3.16%、60.66%、21.02%、3.26%、86.04%和 3.73%,而模型预测值平均值分别为 3.13%、59.43%、20.65%、3.24%、84.40%和 3.70%,可见预测结果与实际值总体上吻合。但各模型的预测准确度差异明显,其中不饱和脂肪酸含量的预测值相对误差介于 -11.15%~10.95%之间。

### 3 结论

采集国内市售的 18 个生产国的 49 种菜籽油样品,分析发现其品质存在一定差异,尤其是过氧化值、酸值和花生一烯酸含量,变异系数分别达 63.120%、152.90%和 127.09%。产地、加工工艺、品种、上架期和质量等级与产品品质(过氧化值、亚油酸含量和不饱和脂肪酸含量)差异存在关联。相较于国产产品,进口产品存在质量等级标示不明、保质期偏长、亚油酸含量变幅较大等现象。此外,菜籽油 ATR-FTIR 光谱的共有模式包括 10 个共有峰,其峰高与主要脂肪酸含量的 MLR 模型均达显著水平( $p < 0.05$ ),可用于脂肪酸组成的初步预测。但 10 个共有峰对脂肪酸含量总变异的贡献均未超过 55%,与脂肪酸组成关联的其他特征峰还需进一步挖掘。

### 参考文献:

[1] 吴晶晶,郎春秀,王伏林,等.我国食用植物油的生产

开发现状及其脂肪酸组成改良进展[J].中国油脂,2020,45(5):4-10.

- [2] 熊秋芳,张效明,文静,等.菜籽油与不同食用植物油营养品质的比较:兼论油菜品质的遗传改良[J].中国粮油学报,2014,29(6):122-128.
- [3] CHEW S C. Cold-pressed rapeseed (*Brassica napus*) oil: chemistry and functionality [J/OL]. Food Res Int, 2020, 131: 108997 [2021-11-01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.108997>.
- [4] LI Y D, ZHANG L, XU Y J, et al. Evaluation of the functional quality of rapeseed oil obtained by different extraction processes in a Sprague-Dawley rat model [J]. Food Funct, 2019, 10(10): 6503-6516.
- [5] SZYDŁOWSKA-CZERNIAK A, TUŁODZIECKA A. Antioxidant capacity of rapeseed extracts obtained by conventional and ultrasound-assisted extraction [J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91(12): 2011-2019.
- [6] ISHAQ M, RAZI R, KHAN S A. Exploring genotypic variations for improved oil content and healthy fatty acids composition in rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. J Sci Food Agric, 2017, 97(6): 1924-1930.
- [7] XU Y J, JIANG F, SONG J, et al. Understanding of the role of pretreatment methods on rapeseed oil from the perspective of phenolic compounds [J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(33): 8847-8854.
- [8] SIKORSKA E, WOJCICKI K, KOZAK W, et al. Front-face fluorescence spectroscopy and chemometrics for quality control of cold-pressed rapeseed oil during storage [J/

- OL]. *Foods*, 2019, 8 (12): 665 [2021 - 11 - 01]. <https://doi.org/10.3390/foods8120665>.
- [9] 周琦, 杨涓, 黄凤洪, 等. 不同工艺市售菜籽油品质及风味差异研究 [J]. *中国油料作物学报*, 2013, 35: 469 - 474.
- [10] 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]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2020, 122(3): 1900332 [2021 - 11 - 01]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900332>.
- [11] CHEN T, QI X P, CHEN M J, et al. Gas chromatography - ion mobility spectrometry detection of odor fingerprint as markers of rapeseed oil refined grade [J/OL]. *J Anal Methods Chem*, 2019, 2019: 3163204 [2021 - 11 - 01]. <https://doi.org/10.1155/2019/3163204>.
- [12] MCDOWELL D, ELLIOTT C T, KOIDIS A. Characterization and comparison of UK, Irish, and French cold pressed rapeseed oils with refined rapeseed oils and extra virgin olive oils [J/OL]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2017, 119(8): 1600327 [2021 - 11 - 01]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600327>.
- [13] WU Z, LI H, TU D. Application of Fourier transform infrared (FT - IR) spectroscopy combined with chemometrics for analysis of rapeseed oil adulterated with refining and purificating waste cooking oil [J]. *Food Anal Method*, 2015, 8(10): 2581 - 2587.
- [14] CHEN J Y, ZHANG H, MA J K, et al. Determination of the degree of degradation of frying rapeseed oil using Fourier - transform infrared spectroscopy combined with partial least - squares regression [J/OL]. *Int J Anal Chem*, 2015, 2015: 185367 [2021 - 11 - 01]. <https://doi.org/10.1155/2015/185367>.
- [15] CHEN J Y, ZHANG H, MA J K, et al. Determination of the carbonyl values for frying rapeseed oil using near - infrared spectroscopy [J]. *Food Anal Method*, 2015, 8 (6): 1508 - 1514.
- [16] YI Y, YAO J, XU W, et al. Investigation on the quality diversity and quality - FTIR characteristic relationship of sunflower seed oils [J]. *RSC Adv*, 2019, 9 (47): 27347 - 27360.
- [17] OTTAWAY J M, CARTER J C, ADAMS K L, et al. Comparison of spectroscopic techniques for determining the peroxide value of 19 classes of naturally aged, plant - based edible oils [J]. *Appl Spectrosc*, 2021, 75 (7): 781 - 794.
- [18] MIRZAEI GHAZANI S, GARCIA - LLATAS G, MARANGONI A G. Micronutrient content of cold - pressed, hot - pressed, solvent extracted and RBD canola oil: implications for nutrition and quality [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2014, 116(4): 380 - 387.
- [19] DENG Q C, YU X, XU J Q, et al. Effects of endogenous and exogenous micronutrients in rapeseed oils on the antioxidant status and lipid profile in high - fat fed rats [J/OL]. *Lipids Health Dis*, 2014, 13(1): 198 [2021 - 11 - 01]. <https://doi.org/10.1186/1476-511x-13-198>.
- [20] SZYDŁOWSKA - CZERNIAK A, ŁASZEWSKA A. Effect of refining process on antioxidant capacity, total phenolics and prooxidants contents in rapeseed oils [J]. *LWT - Food Sci Tech*, 2015, 64(2): 853 - 859.
- [21] MONFARED B B, NOORMOHAMADI G, RAD A H S, et al. Effects of sowing date, cultivar and chitosan on quality and quantity of rapeseed (*Brassica napus* L.) oil [J]. *Tarim Bilim Derg*, 2019, 25(4): 508 - 517.
- [22] MAHBOUBIFAR M, YOUSEFINEJAD S, ALIZADEH M, et al. Prediction of the acid value, peroxide value and the percentage of some fatty acids in edible oils during long heating time by chemometrics analysis of FTIR - ATR spectra [J]. *J Iran Chem Soc*, 2016, 13 (12): 2291 - 2299.

· 公益广告 ·

# 适度加工，营养更丰富！

《中国油脂》宣

