

热风干燥对油菜籽挥发性成分的影响

杨国峰¹, 和 珊¹, 丁 超^{1,2}, 赵 娟¹, 朱江明¹

(1.南京财经大学食品科学与工程学院, 江苏 南京 210046; 2.南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210095)

摘 要: 在不同的热风干燥温度下将菜籽干燥至安全水分8%, 用顶空固相微萃取-气质联用法分析干燥后油菜籽挥发性成分。结果表明: 菜籽热风干燥后有85余种挥发性成分, 分属于醛类5种、烃类45种、醇类9种、酯类12种、酸类1种、酚类1种、酮类1种和醚类1种等, 其总相对含量依次降低, 其他类别有10种物质。其中, 酯类、醇类、烯烃相对含量随干燥温度的变化显示一定变化规律。经分析, 筛选出可能的硫甙降解产物, 其相对含量呈现出一定的规律。

关键词: 油菜籽; 热风干燥; 挥发性成分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用

Effect of Hot Air Drying on Volatile Profile of Rapeseeds

YANG Guo-feng¹, HE Shan¹, DING Chao^{1,2}, ZHAO Juan¹, ZHU Jiang-ming¹

(1. College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210046, China;

2. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The volatile profiles of rapeseeds hot air dried at different temperatures to a safe moisture content of 8% were analyzed by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with GC-MS. Eighty-five volatile compounds were detected in dried rapeseeds, including 5 aldehydes, 45 hydrocarbons, 9 alcohols, 12 esters, 1 acid, 1 phenol, ketone and 1 ether, in decreasing order of relative content, as well as 10 other substances. The relative contents of esters, alcohols and alkenes regularly changed with drying temperature. Moreover, potential glucosinolate degradation products with regular changes were also detected.

Key words: rapeseeds; hot-air drying; volatile profile; headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS222.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)04-0028-04

顶空固相微萃取(headspace solid phase micro-extraction, HS-SPME)法是一种集采样、萃取、浓缩、进样于一体的无溶剂样品预处理技术, 具有处理时间短、不使用有机溶剂、真实反映样品中挥发性成分及组成等优点^[1]。与传统的顶空取样方法相比, 顶空固相微萃取由于顶空中的分析物被浓缩富集在固相微萃取涂层上, 能提高检出灵敏度几倍到几十倍^[2]。气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术集色谱分离技术和质谱定性分析于一体, 可在短时间内检索出几十种甚至上百种化合物。将固相微萃取技术与气相色谱-质谱联用方法结合, 可有效地分析样品中痕量有机物, 重复性好, 具有操作简便、分析准确、快速等优点^[3-4], 在国内外的食品领域如果蔬、粮油领域如稻谷、小麦、荞麦、菜籽及其加工产品等的研究中已得到部分应用^[3-14]。其中与菜籽相关的有菜籽油主要挥发性风味成分、菜籽蛋白酶水解产物衍生风味物质等研究^[13-14]。但国内应用于油菜籽挥发性成分的研究尚未见报道。本研

究利用顶空固相微萃取-气质联用法分析油菜籽挥发性成分, 旨在利用新检测技术探索快速评价油菜籽干燥品质的新方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

德油5号甘蓝型油菜籽(2011年生产, 水分含量9.6%), 采购于安徽省庐江县。

1.2 仪器与设备

7890A/5975C气质联用仪 美国安捷伦公司; 24Ga固相微萃取手持装置、Carboxen/PDMS萃取头(75 μ m) 美国 Supelco公司; 带塞萃取瓶(100mL) 定制; 数显电子恒温水浴锅、调速多用振荡器 国华电器有限公司; TP电子分析天平 德国赛多利斯股份公司; 电子鼓风干燥箱 上海苏进仪器设备厂。

收稿日期: 2012-05-31

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2010BAD01B07)

作者简介: 杨国峰(1954—), 男, 教授, 研究方向为粮食储运工程。E-mail: gfyang129@njue.edu.cn

1.3 方法

1.3.1 样品制备方法

为模拟刚收获的油菜籽状态,除杂后用去离子水增湿至目标水分18%,密封于自封袋中置于振荡器上振荡30min,使水分混合均匀,置于4℃电子恒温箱中放置48h,期间取出一次摇晃均匀,使水分被充分吸收均匀至菜籽内部。测其水分含量,水分测定方法参照GB/T 14489.1—2008/ISO 665:2000《油料水分及挥发物含量测定》。

1.3.2 热风干燥

将制备好的样品1360g平铺于网状托盘中,放入薄层干燥设备中,分别在50、70、90、110℃四种温度下进行干燥。每组样品在干燥过程中,每隔固定的时间取出,放在电子天平上称质量,记录数据,再将样品放回,每次称样过程时间控制在10s以内。待样品大约干燥至目标水分时,将其取出,测定样品水分,然后装入自封袋中。

1.3.3 顶空固相微萃取

取20g干燥后的油菜籽置于100mL顶空瓶中,用锡纸裹住配套橡胶塞,在60℃恒温水浴锅中平衡30min,顶空萃取30min后收回萃取头并取出针管,迅速插入气质联用仪进样口中,250℃不分流模式下解吸5min。

1.3.4 GC-MS测定条件

色谱条件:色谱柱:HP-5MS毛细管柱(30m×250μm, 0.25μm);升温程序:35℃保持2min,以5℃/min升至80℃,保持2min,以5℃/min升至140℃,保持2min,以10℃/min升至180℃,保持2min,以15℃/min升温至220℃,保持5min。载气(He)流速1.0mL/min,采用不分流进样。

质谱条件:离子源温度230℃,四极杆温度150℃,辅助通道温度280℃,电离方式为电子电离源(electron ionization, EI),电子能量70eV;全扫描质量参数25~450u。

1.4 数据处理

油菜籽样品中各挥发性成分的定性由计算机检索与NIST 08质谱库匹配求得,分析匹配度不低于80%的成分。各挥发性成分的定量方法为,排除杂质峰后按照峰面积的归一化法进行定量分析,求得油菜籽样品中各挥发性成分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 GC-MS实验精密度

在实验所取的顶空固相微萃取条件下,用同一组样品重复6次实验,在气相色谱-质谱联用仪上分析微波干燥后的菜籽挥发性气体成分。计算总峰面积和总峰高的相对标准偏差。总峰高的相对标准偏差为4.1%,总峰面积的相对标准偏差为5.6%,说明本方法具有较好的精密度。

2.2 热风干燥后菜籽GC-MS总离子峰图

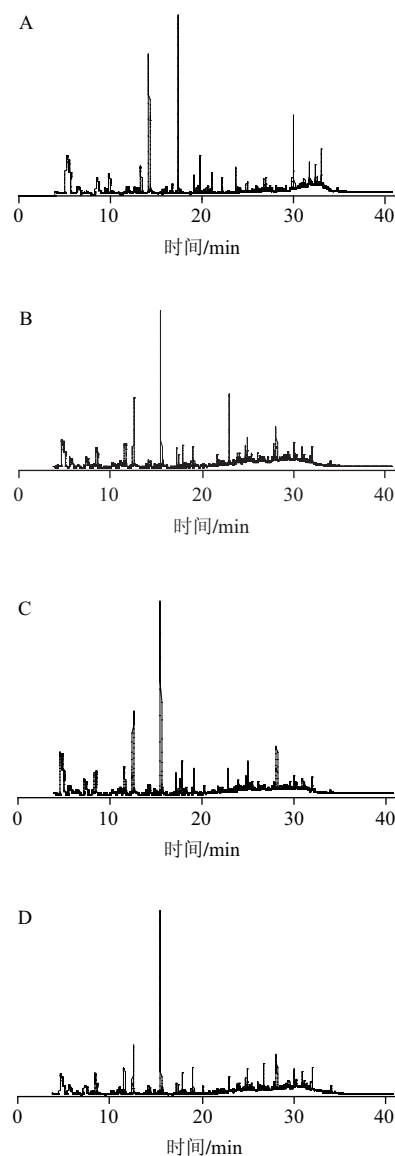


图1 50(A)、70(B)、90(C)、110(D)℃热风干燥后菜籽GC-MS总离子峰图

Fig.1 GC-MS total ion current chromatograms of rapeseeds dried at different temperatures

由图1可知,固相微萃取可以很好地吸附菜籽的挥发性物质,总离子峰图中各物质的分离度较好。经NIST08质谱库检索,匹配度高于80%的物质较多,说明此实验方法可以较快且较准确地分析检测出油菜籽挥发性成分。

2.3 菜籽的挥发性成分

2.3.1 热风干燥后油菜籽挥发性总组分

热风干燥后菜籽中含有烃类、醇类、醚类、酯类、醛类、酸类、酚类、酮类以及其他化合物等挥发性成分,共计85余种物质,各类挥发性成分的具体数目如图2A。由图2A可知,热风干燥后菜籽气味成分种类数目最

多的是烃类，有45种成分；其次是酯类，有12种成分；醇类有9种成分；醛类有5种成分；醚类、酸类、酚类、酮类各含有1种成分。

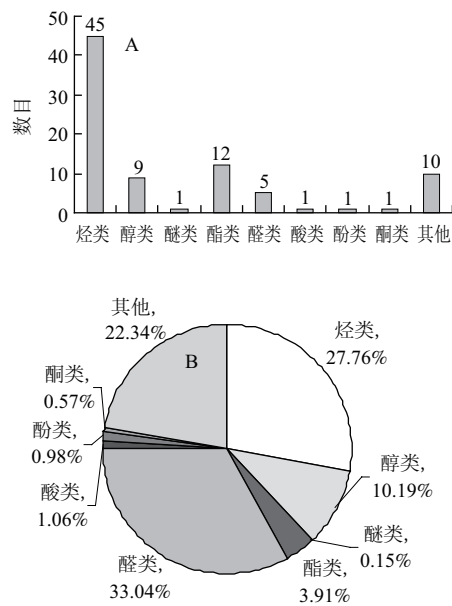


图2 菜籽热风干燥后气味组种类数目(A)和相对含量(B)
Fig.2 Volatile profile of dried rapeseeds

由图2B可知，热风干燥后油菜籽气味成分排除包含在其他类别的成分外，其余成分总相对含量由高到低依次是醛类、烃类、醇类、酯类、酸类、酚类、酮类和醚类。

2.3.2 热风干燥后油菜籽各类挥发性成分及其相对含量
根据表1中的各类气味成分的相对含量，取总组分相对含量较高的烃类、酯类、醇类、醛类4种挥发性成分，分析其在不同热风干燥温度下的相对含量，得到结果见图3。从图3可知，酯类成分在4种不同干燥温度下的总相对含量保持在较低的水平，无明显波动；醇类成分在50℃温度下干燥后相对含量最低，70~110℃温度下干燥后相对含量比50℃温度下的相对含量显著升高并保持基本持平状态；其余成分相对含量无明显规律可循。

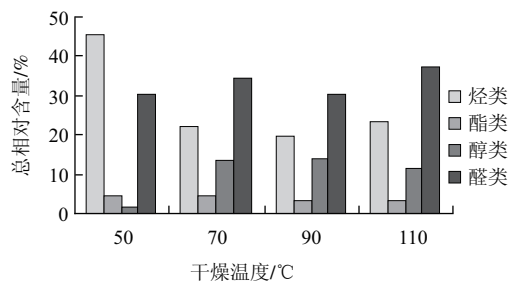


图3 菜籽中烃类、酯类、醇类、醛类总相对含量
Fig.3 Relative contents of hydrocarbons, esters, alcohols and aldehydes in rapeseeds dried at different temperatures

表1 油菜籽热风干燥后烃类挥发性成分及相对含量
Table 1 Volatile compounds and their relative contents in rapeseeds dried at different temperatures

类别	编号	物质名称	相对含量/%			
			50℃	70℃	90℃	110℃
烃类	1	癸烷	0.16	0.80	0.62	0.63
	2	十一烷	0.23	0.37	0.33	0.31
	3	1,7,7-三甲基二环庚烷	—	0.25	0.27	0.23
	4	十二烷	0.69	0.52	0.51	0.78
	5	十三烷	0.38	0.45	0.50	0.34
	6	9-甲基-十九烷	—	1.81	—	—
	7	2-甲基-十八烷	—	—	1.73	—
	8	3-甲基十三烷	—	—	—	1.20
	9	环十四烷	0.09	1.68	1.59	0.33
	10	乙基环十二烷	—	—	—	0.37
	11	十四烷	1.89	1.76	1.44	1.73
	12	三十四烷	—	—	—	0.94
	13	十五烷	0.80	1.21	1.01	0.84
	14	十六烷	2.00	1.46	1.56	1.32
	15	二十六烷	—	—	—	1.55
	16	1-双甲基己基-4-甲基戊基-环己烷	—	—	—	0.33
	17	十七烷	0.72	0.45	0.36	0.56
	18	四甲基十五烷	2.26	1.38	1.10	2.10
	19	十八烷	—	0.11	—	0.08
	20	三十一烷	—	1.70	1.11	0.55
	21	二环庚三烯	—	—	—	0.97
	22	1R- α -蒎烯	—	—	0.14	—
	23	苯乙烷	1.90	—	—	—
	24	1,8-萜二烯	27.10	—	—	—
	25	2,6-二甲基-2,6-辛二烯	0.24	—	—	0.41
	26	十二烯	0.72	0.41	—	—
	27	十三烯	2.01	1.83	—	—
	28	异长叶烯	0.13	0.46	—	0.25
	29	长叶烯	1.10	2.88	2.81	2.07
	30	α -柏木烯	0.42	1.19	0.96	0.57
	31	2-甲基-十四烯	—	—	—	0.14
	32	罗汉柏烯	0.33	—	—	—
	33	十六烯	—	—	—	0.32
	34	二甲苯	—	—	—	1.96
	35	1-乙基-2-甲基苯	0.34	—	—	—
	36	1-甲基-2-甲基乙基苯	0.17	—	—	—
	37	1,2,4,5-四甲基苯	0.13	—	0.20	0.13
	38	四甲基联苯	—	0.18	0.73	0.39
	39	萘	0.32	0.59	0.61	0.48
	40	2-甲基萘	—	—	0.68	0.47
	41	1-甲基萘	0.47	0.72	0.75	0.59
	42	二甲萘	—	—	0.77	—
	43	2,3-二甲萘	0.39	—	—	—
	44	六氢化-二甲基-甲基乙基萘	0.72	—	—	—
	45	白菖油萜	—	—	—	0.38
醇类	1	2-乙基-1-己醇	—	11.25	11.71	8.23
	2	辛醇	—	1.04	1.01	—
	3	二甲苯基甲醇	0.36	0.52	0.66	0.60
	4	八氢-4,7-甲氧-1H-茚	1.03	0.34	0.39	0.28
	5	2癸醇	—	—	—	1.43
	6	2-十二烷氧基乙醇	—	—	—	0.19
	7	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇	—	—	—	0.81
	8	3-甲基-2-甲基戊基-3-丁烯-1-醇	—	0.49	—	—
	9	2-己基-1-癸醇	0.42	—	—	—
醛类	1	己醛	4.09	5.38	2.51	4.64
	2	庚醛	5.45	6.29	5.66	6.29
	3	辛醛	3.57	3.85	3.55	4.45
	4	壬醛	15.83	17.04	16.72	19.55
	5	癸醛	1.52	1.79	1.78	2.22
酯类	1	丁内酯	0.82	0.75	—	0.65
	2	甲酸辛酯	0.69	—	—	1.35
	3	乙酸-2-乙基己酯	1.36	1.76	1.52	1.00
	4	2-丙烯酸-2-乙基己酯	—	—	0.19	—
	5	亚硫酸丁基十七酯	—	0.95	—	—
	6	二氯乙酸十七酯	0.40	—	—	—
	7	五氟丙酸十九酯	—	—	—	0.26
	8	五氟丙酸十八酯	—	0.17	0.39	0.21
	9	七氟丁酸三十酯	—	0.20	—	—
	10	亚硫酸-2-丙基十八烷酯	—	0.48	0.53	—
	11	亚硫酸丁基十四酯	—	—	0.85	—
	12	七氟丁酸二十四酯	1.11	—	—	—
酮类	1	苯乙酮	0.67	0.53	0.59	0.50
	1	六十九羧酸	1.48	—	2.38	0.37
酸类	1	2,4-二叔丁基苯酚	—	0.92	1.36	1.65
	1	双十四烷基醚	—	—	—	0.61
醚类	1	甲代烯丙基醚	6.67	16.77	21.86	12.96
	2	5-氧基-1-戊烯	5.00	5.37	4.66	3.21
	3	2-戊基呋喃	—	—	—	0.84
	4	4-异硫氰酸-1-丁烯	0.98	—	—	—
	5	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	0.17	0.26	0.28	—
其他	6	苯丙烷腈	1.35	—	0.73	0.73
	7	5-甲硫基-戊腈	0.37	—	—	—
	8	2,6-二叔丁基苯醌	0.33	0.85	0.89	2.67
	9	1,54-二溴五十四烷	0.32	0.79	—	0.79
	10	N-4-溴-n-丁基-	0.31	—	—	0.17

注：“—”表示未检测出或其匹配度低于80%。

2.3.3 烃类挥发性成分

将烃类成分中的46种物质分为几个小类别,并将其烷烃、烯烃、苯类、萘类成分的总相对含量统计如图4。由图4可知,烯烃的总相对含量在50℃干燥温度下最高,达到33.95%,随着干燥温度的升高,总相对含量呈总体下降的趋势,在110℃干燥温度下略有回升。其余各组成成分总相对含量无明显规律可循。

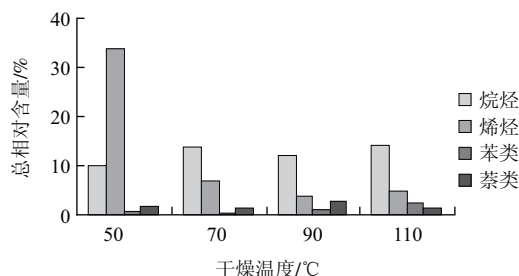


图4 菜籽中烷烃、烯烃、苯类、萘类总相对含量

Fig.4 Relative contents of alkanes, alkenes, benzene and naphthalene in rapeseeds dried at different temperatures

2.3.4 硫甙降解产物

在热风干燥时,由于菜籽内部水分的汽化与向外迁移,会不同程度地导致菜籽内部微观结构发生变化,发生内部结构变化的菜籽可在所含芥子酶^[15]的作用下水解产生异硫氰酸盐、硫氰酸盐、腈等有害产物。经综合分析,热风干燥后菜籽的气味成分中含有的可能的硫甙降解产物有:甲代烯丙基氰,5-氰基-1-戊烯,4-异硫氰酸-1-丁烯,苯丙烷腈,5-甲硫基-戊腈,亚硫酸丁基十六酯,亚硫酸-2-丙基十八酯,亚硫酸丁基十四酯等。将上述物质的相对含量统计于图5。

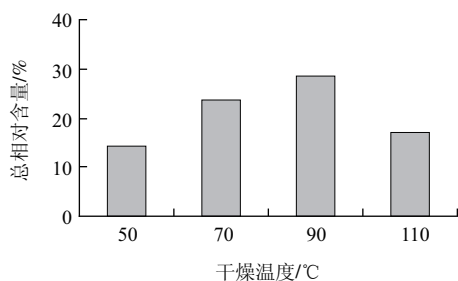


图5 热风干燥后菜籽挥发性物质中硫甙降解产物

Fig.5 Relative contents of possible glucosinolate degradation products in rapeseeds dried at different temperatures

由图5可知,在50~90℃热风干燥温度范围内,随着温度的升高,硫甙降解产物总相对含量呈上升的趋势;到110℃时总相对含量转为降低。其原因可能是随着热风干燥温度的上升,菜籽内部微观结构变化越大,导致硫甙降解产物增多;但在110℃高温下,部分硫甙降解产物可能与菜籽内部其他成分发生反应,使得可检测到的挥

发性硫甙降解产物相对含量降低,因此使得检测到的总相对含量呈现先上升后下降的趋势。也可能是因为在110℃干燥温度下,硫甙降解产物的量是增加的,而菜籽挥发性成分总量增加,导致硫甙降解产物的相对含量降低,因此产生此变化趋势。具体原因还待今后进一步研究。

3 结论

使用顶空固相微萃取-气质联用的方法分析热风干燥后菜籽的挥发性成分,检测出85余种物质,分别属于烃类、醇类、醚类、酯类、醛类、酸类、酚类、酮类等。在这几个大类中,总相对含量由高到低依次是醛类、烃类、醇类、酯类、酸类、酚类、酮类和醚类。其中,酯类成分在4种不同干燥温度下的总相对含量稳定在较低的水平;醇类成分在50℃温度下干燥后相对含量最低,而在70~110℃温度范围干燥后相对含量显著升高并保持基本持平状态;在50~90℃范围内,烯烃的总相对含量随着干燥温度的升高呈总体下降的趋势,在110℃干燥温度下略有回升。另外,菜籽挥发性成分中硫甙降解产物有:甲代烯丙基氰、5-氰基-1-戊烯、4-异硫氰酸-1-丁烯、苯丙烷腈、5-甲硫基-戊腈、亚硫酸丁基十六酯、亚硫酸-2-丙基十八酯、亚硫酸丁基十四酯等。在50℃至90℃热风干燥温度范围内,其总相对含量随着温度的升高呈上升的趋势;到110℃时总相对含量转为降低。

参考文献:

- [1] 王力,蔡良绥,林智,等.顶空固相微萃取-气质联用法分析白茶的香气成分[J].茶叶科学,2010,30(2):115-123.
- [2] 马继平,王涵文,关亚风.固相微萃取新技术[J].色谱,2002,20(1):16-20.
- [3] 林家永,高艳娜,吴胜芳,等.顶空固相微萃取-气质联用法分析稻谷挥发性成分[J].食品科学,2009,30(20):277-282.
- [4] 燕雯,张正茂,刘拉平,等.黄淮地区不同筋力冬小麦品种香气成分的GC-MS分析[J].麦类作物学报,2011,31(12):246-251.
- [5] 李忠海,白婕,黎继烈,等.HS-SPME/GC-MS法分析三种金橘中的挥发油成分[J].中国粮油学报,2009,24(9):153-156.
- [6] 张玉荣,高艳娜,林家勇,等.顶空固相微萃取-气质联用分析小麦储藏过程中挥发性成分变化[J].分析化学研究报告,2010,38(7):953-957.
- [7] TAO Feng, ZHUANG Haining, YE Ran, et al. Analysis of volatile compounds of Mesona Blumes gum/rice extrudates via GC-MS and electronic nose[J]. Sensors and Actuators, 2011, 160(1):964-973.
- [8] KOLBERG D I, PRESTES O D, ADAIME M B, et al. Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS[J]. Food Chemistry, 2011, 125(4):1436-1442.
- [9] ONJI Y, AOKI Y, TANI N, et al. Direct analysis of several Fusarium mycotoxins in cereals by capillary gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography, 1998, 815(1):59-65.
- [10] JAMES D, KANTAR D, KREFT S, et al. Identification of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) aroma compounds with GC-MS[J]. Food Chemistry, 2009, 112(1):120-124.
- [11] TANAKA T, YONEDA A, INOUE S, et al. Simultaneous determination of trichothecene mycotoxins and zearalenone in cereals by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography, 2000, 882(1/2):23-28.
- [12] BRYANT R J, MCCLUNG A M. Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME/GC-MS[J]. Food Chemistry, 2011, 124(2):501-513.
- [13] 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.
- [14] 郭兴凤,汤坚,周瑞宝,等.菜籽蛋白酶水解产物衍生风味物质的研究[J].河南工业大学学报:自然科学版,2005,26(1):15-18.
- [15] 张国良,霍中洋,许轲.农产品品质及检验[M].北京:化学工业出版社,2008:207-208.