

# 不同种植区域双低品种浓香菜籽油的呈香特征

周琦, 郑畅, 万楚筠, 李文林, 刘昌盛, 魏芳\*  
(中国农业科学院油料作物研究所, 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室,  
油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室, 湖北 武汉 430062)

**摘要:**以9个不同种植区域的双低菜籽“中油杂19号”为原料,采用顶空固相微萃取与气相色谱-质谱-嗅闻技术对浓香菜籽油中挥发性风味物质进行定性定量。结果表明:采用双柱在9个浓香菜籽油中共鉴定出63种香气活性化合物,总含量范围为222.0~468.9 mg/kg,其中湖南种植的“中油杂19号”总含量最高,江西种植的最低;所有风味物质中香气活度值大于10的有38种,通过偏最小二乘判别分析与感官评价结果进行关联分析,结果表明烤香味主要由2-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-甲基-3,5-二乙基吡嗪等物质提供,生青味主要由3-丁烯基异硫氰酸酯提供,辛辣味主要由5-己烯腈、4-甲硫基丁腈等物质提供;采用投影变量重要度值共筛选出9种关键差异物质,包括甲硫醇、2-甲基吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、二甲基二硫醚、5-甲硫基戊腈、5-己烯腈、(E,Z)-2,4-戊二烯腈、己醛和二甲基三硫醚,是不同种植地区浓香菜籽油的潜在风味标志物,该研究为浓香菜籽油加工中原料筛选提供了理论参考依据。

**关键词:**不同种植区域;双低菜籽;浓香菜籽油;感官评价;关键风味物质

## Aroma Characteristics of Double-Low Fragrant Rapeseed Oils from Different Planting Areas

ZHOU Qi, ZHENG Chang, WAN Chuyun, LI Wenlin, LIU Changsheng, WEI Fang\*  
(Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering Laboratory, Institute of Oil Crops Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

**Abstract:** In this study, the flavor components of double-low fragrant rapeseed oils (cv. “Zhongyouza 19”) from nine different planting areas were qualitatively and quantitatively analyzed by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry coupled with olfactometry (GC-MS-O). The results showed that a total of 63 aroma-active compounds were identified using two columns (polar and non-polar) at a total concentration of 222.0 to 468.9 mg/kg. The total concentration of aroma compounds was highest in the Hunan sample and lowest in the Jiangxi sample. Out of the identified flavor substances, 38 had odor activity value (OAV) greater than 10. The results of partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) and sensory evaluation showed that 2-methylpyrazine, 2,3,5-trimethylpyrazine, and 2-methyl-3,5-diethylpyrazine were the main contributors to roasted aroma notes, 3-butenylisothiocyanate provided spicy notes, and 5-hexenenitrile and 4-methylthionitrile led to green notes. Based on variable important in the projection (VIP) values, nine key differential substances were selected, namely, methanethiol, 2-methylpyrazine, 2,3-diethyl-5-methylpyrazine, dimethyl disulfide, 5-methylthiopentoneitrile, 5-hexenenitrile, (E,Z)-2,4-pentadienonitrile, hexanal and dimethyl trisulfide. They could be considered as potential flavor markers for the discrimination of double-low fragrant rapeseed oils from different planting areas. This research can provide a theoretical guide for the screening of raw materials for fragrant rapeseed oils.

**Keywords:** different regions; double-low rapeseed; fragrant rapeseed oil; sensory evaluation; key aroma components

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221223-226

中图分类号: TS255

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)22-0287-09

收稿日期: 2022-12-23

基金项目: “十四五”国家重点研发计划重点专项(2021YFD1600103);湖北省自然科学基金计划项目(2022CFA100);中国农业科学院基本科研业务费专项(1610172022005)

第一作者简介:周琦(1985—)(ORCID:0000-0002-3369-1149),女,副研究员,博士,研究方向为油脂风味化学。

E-mail:zhouqi01@caas.cn

\*通信作者简介:魏芳(1979—)(ORCID:0000-0002-0469-3567),女,研究员,博士,研究方向为脂质代谢组学。

E-mail:willasa@163.com

引文格式:

周琦, 郑畅, 万楚筠, 等. 不同种植区域双低品种浓香菜籽油的呈香特征[J]. 食品科学, 2023, 44(22): 287-295.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221223-226. <http://www.spkx.net.cn>

ZHOU Qi, ZHENG Chang, WAN Chuyun, et al. Aroma characteristics of double-low fragrant rapeseed oils from different planting areas[J]. Food Science, 2023, 44(22): 287-295. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221223-226. <http://www.spkx.net.cn>

菜籽油是我国最重要的国产植物油之一, 年产量达600万 t。目前浓香菜籽油的风味独特, 深受消费者喜爱, 市场占有率超过30%<sup>[1]</sup>。浓香菜籽油一般通过炒籽、微波、热风干燥等方式生香后, 通过物理压榨、自然沉降、脱胶等工序制备而成<sup>[2]</sup>。菜籽油脂肪酸主要包括油酸、亚油酸、亚麻酸和芥酸等, 传统的浓香菜籽油大部分采用芥酸质量分数15%~30%的菜籽原料制备而成<sup>[3]</sup>, 然而过高的芥酸摄入会造成导致肾上腺衰竭等不良影响<sup>[4]</sup>。此外, 菜籽原料中还有一类特征次生代谢产物——硫代葡萄糖苷(简称硫苷), 硫苷含量过高会严重影响饼粕的加工利用, 因而降低菜籽原料中的芥酸和硫苷含量极为重要。双低菜籽是指低芥酸(小于3%)、低硫苷(小于30 μmol/g)的品种, 目前通过育种品种的改良, 双低菜籽的种植面积、区域和产量已经逐渐扩大, 在健康美味的双重驱动下采用双低菜籽品种制备高品质菜籽油是当前行业发展的首选, 然而这类菜籽制备的浓香菜籽油的风味特征和品种差异还未获得全面解析。

浓香菜籽油的香气主要由菜籽原料中风味前体物在加工过程中通过内源生香反应后转化为挥发性的物质从而形成整体香气, 菜籽原料的多样性决定了产生风味的差异性<sup>[5]</sup>。近年来对浓香菜籽油的风味研究越来越受到关注, Jia Xiao等<sup>[2]</sup>采用分子感官科学的系统研究方法解析了不同基因型浓香菜籽油的呈香特征; 张谦益等<sup>[6]</sup>从不同产地来源浓香菜籽油中获得了共性物质和差异物质, 但仅测定相对含量, 未通过关键呈香物质去分析; 孙国昊等<sup>[7]</sup>对比了低芥酸和高芥酸菜籽品种对浓香菜籽油中风味物质、脂肪酸、氨基酸、营养成分等综合品质的差异; 初柏君等<sup>[8]</sup>分析了不同芥酸含量菜籽原料制备的浓香菜籽油中关键风味物质与菜籽品质之间的相关性, 发现菜籽原料中硫苷含量、蛋白质和碳水化合物含量均会影响浓香菜籽油中的“辛辣香”“烤香味”“焦糊味”等风味属性。张欢欢等<sup>[9]</sup>以6种不同品种的油菜籽为原料, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱-嗅闻(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry, HS-SPME-GC-MS-O)技术分析鉴定6种不同品种浓香菜籽油的挥发性风味, 结合相对香气活度值(odor activity value, OAV)明确了低芥酸菜籽油中的关键风味物质包括2-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、糠醛、2-甲氧基-4-乙烯基

苯酚等, 高芥酸制备的浓香菜籽油中关键风味物质主要为3-丁烯基异硫氰酸酯、苯代丙腈、2,3,5-三甲基吡嗪, 然而对于同一品种在不同区域种植制备的浓香菜籽油的风味共性特征及差异鲜有报道。

除了菜籽原料的影响外, 加工工艺对浓香菜籽油的呈香也有重要影响<sup>[10]</sup>。苏晓霞等<sup>[11]</sup>建立了市售浓香菜籽油的感官评价方法, 采用GC-O技术和时间强度法在市售菜籽油中鉴定出16种气味化合物; Zhang Youfeng等<sup>[5]</sup>采用GC-MS对市售菜籽油鉴定出了51种主要挥发性物质, 并通过电子鼻进行整体轮廓的区别, Jing Bingyu<sup>[12]</sup>和Zhang Lingyan<sup>[13]</sup>等均解析了炒籽过程对浓香菜籽油关键香气的影响规律, Mao Xiaohui等<sup>[14]</sup>阐明了浓香菜籽油特征风味物质的形成机理。目前, 除了传统的炒籽工艺外, 目前较为新型的微波预处理技术也被广泛应用于菜籽油加工中, 多项研究表明微波物理场能显著提高油脂出油率、促进油脂中菜籽多酚、植物甾醇等多种活性成分的溶出和增加<sup>[15-16]</sup>, 同时能有效提升菜籽油的焙烤风味<sup>[17-18]</sup>, 此外Zhou Qi等<sup>[19]</sup>采用HS-SPME研究了微波预处理过程中焙烤风味的形成规律, 采用稀释因子总结出呈现焙烤风味的关键物质。微波-压榨菜籽作为广泛使用的技术, 采用同一双低菜籽在不同区域种植的原料, 制备的浓香菜籽油中呈香特征还有待进一步探究, 这也有利于提升对新型菜籽加工工艺下原料筛选的认知。

浓香菜籽油香气成分的解析方法中, 除了定性定量分析外, OAV是每种物质含量与风味成分阈值的比值, 用于表征特定食品基质中某一化合物风味贡献大小的评估方式<sup>[20]</sup>, 通常认为单个化合物的OAV越大, 其贡献越大, 该方法被广泛地应用于风味强度分析中, 进一步结合感官评价结果能更为准确地判定风味属性与呈香物质之间的关联性, 并能筛选出不同品种菜籽油的共性和特性物质, 为原料筛选与风味控制靶标提供依据。本研究从全国油菜主产区(浙江、湖南、湖北、安徽、江西、江苏、河南、四川和重庆)收集了种植广泛、适应性强的“中油杂19号”, 并采用相同的微波-压榨工艺制备得到浓香菜籽油, 采用GC-MS联用结合嗅闻技术从物质标准品、保留时间指数、质谱解析和嗅闻特征4个层面对浓香菜籽油的挥发性风味成分进行定性分析, 采用内标法进行定量分析, 通过偏最小二乘判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)将OAV与

感官评价结果进行关联分析,最终通过投影变量重要性(variable importance in projection, VIP)值筛选出不同种植区域浓香菜籽油的潜在风味标志物,以期为制备浓香菜籽油健康优质原料筛选提供重要依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

甘蓝型冬油菜籽“中油杂19号”品种来源于中国农业科学院油料作物研究所中双11号与zy293的杂交品种,9个不同种植区域的菜籽分别采收于浙江建德、湖南常德、湖北荆州、安徽望江、江西九江、江苏东台、河南信阳、四川德阳和重庆开州,所有菜籽原料水分质量为6.5%~7.1%。

正构烷烃 $C_7\sim C_{40}$ (纯度98.0%) 上海安谱科学仪器有限公司;内标物为2-甲基-3-庚酮(纯度98.0%)梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;己醛、庚醛、辛醛、壬醛、糠醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、苯甲醛、5-甲基呋喃醛、苯乙醛、(E)-2-癸烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、吡咯-2-甲醛、甲硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚、二甲基亚砷、二甲基砷、2,4-二甲基噻唑、二甲基三硫醚、3-丁烯基异硫氰酸酯、2-丁烯腈、3-丁烯腈、4-戊烯腈、5-己烯腈、正庚腈、4-甲硫基丁腈、苯乙腈、5-甲硫基戊腈、苯丙腈、6-甲硫基己腈、吡啶、2-戊基呋喃、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、乙基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-甲基-3,5-二乙基吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、乙酸、丙酸、己酸、壬酸、辛酸、庚醇、6-甲基-5-庚烯-2-醇、糠醇、5-甲基-2-呋喃甲醇、苯乙醇、5-甲基呋喃酮、呋喃酮、甲基麦芽酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、 $\gamma$ -丁内酯标准品(纯度>97%) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;4-乙基-2,6-二甲基苯酚由实验室合成。

### 1.2 仪器与设备

密闭式微波消解仪(最大功率4 800 W、频率2 450 MHz) 美国CEM公司;CA59G压榨机 德国Komet公司;Multifuge速冷冻离心机 美国Thermo Fisher公司;ME104型分析天平 Mettler Toledo仪器(上海)有限公司;7890A-5975C GC-MS联用仪、DB-WAX色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu$ m)、HP-5MS色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu$ m) 美国安捷伦公司;ODP2嗅闻检测仪 德国Gerstel公司;固相微萃取手柄和萃取头(50/30  $\mu$ m DVB/CAR/PDMS, 2 cm) Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司;TR3700红外光谱仪丹麦福斯公司;20 mL棕色圆底顶空样品瓶 上海安谱实验科技股份有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 浓香菜籽油的制备工艺

每种菜籽品种各取400 g,分别装于8个直径为9 cm

的平底中(每盘固定50 g),置于微波炉转盘上,微波辐射量800 W、微波时间8 min,微波后的菜籽水分调整至3%后在压榨机上进行压榨,入榨温度约40  $^{\circ}$ C,榨油机工作压力50 MPa,压榨后的油脂以8 000 r/min离心15 min,将得到的菜籽油注入到具有良好密封性的干净玻璃油瓶中,置于4  $^{\circ}$ C冷藏。

#### 1.3.2 菜籽原料及菜籽油基础指标

菜籽中的含油量、芥酸和硫苷含量采用近红外仪检测;酸价和过氧化值分别采用分别参照采用GB/T 5009.229—2016《食品中酸价的测定》、GB/T 5009.227—2016《食品中过氧化值的测定》进行测定;菜籽油的脂肪酸组成按照GB/T 5009.168—2016《食品中脂肪酸的测定》进行测定。

#### 1.3.3 感官评价分析

参照苏晓霞等<sup>[11]</sup>的方法,选择经过严格培训且具有丰富的感官评价经验的10名成员(3男7女)组成感官评价小组,样品风味描述指标由小组成员经过讨论后确定,有烤香味、腌菜味、焦糊味、生青味、辛辣味、爆米花味、油脂味7个感官描述词,样品提供顺序为随机完全区组设计,样品编号为3位随机编码,采用九点标度法对样品进行评价,最终结果取平均值。

#### 1.3.4 HS-SPME提取菜籽油的挥发性风味成分

称取5 g菜籽油置于20 mL顶空瓶中,加入1  $\mu$ L体积为0.816 g/mL内标2-甲基-3-庚酮。在50  $^{\circ}$ C水浴锅平衡20 min,取DVB/CAR/PDMS萃取材料吸附30 min,GC进样口解吸5 min,每个样品重复3次。色谱条件1:DB-WAX毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu$ m);升温程序:40  $^{\circ}$ C保持2 min,以4  $^{\circ}$ C/min升至200  $^{\circ}$ C,保持2 min,以5  $^{\circ}$ C/min升至230  $^{\circ}$ C;氦气流速1.5 mL/min,进样口温度为250  $^{\circ}$ C。色谱条件2:HP-5MS毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu$ m),升温程序:40  $^{\circ}$ C保持2 min,以4  $^{\circ}$ C/min升至200  $^{\circ}$ C,保持2 min,以5  $^{\circ}$ C/min升至230  $^{\circ}$ C;氦气流速1.5 mL/min,进样模式为不分流。质谱条件:电子能量70 eV;离子源温度230  $^{\circ}$ C;传输线温度250  $^{\circ}$ C;四极杆温度150  $^{\circ}$ C;质量扫描范围 $m/z$  40~350。定性分析:GC-MS原始数据与NIST17谱库进行匹配定性,采用标准品和保留时间指数进行对比。

定量分析:采用内标法进行定量,计算公式为:

$$C_i = \frac{S_i}{S_A} \times C_A \quad (1)$$

式中: $C_i$ 为未知化合物的浓度; $S_i$ 为内标物在菜籽油中的浓度; $C_A$ 为未知化合物的峰面积; $S_A$ 为内标物的峰面积。本实验中相对校正因子默认为1。

#### 1.3.5 GC-O-MS分析

GC-MS条件同1.3.4节。质谱与嗅闻仪的气流分配比



例为1:1, 嗅闻仪端口温度为260 ℃。感官评价员对检测器从色谱柱上分离出的气味化合物的气味感知并做记录, 包括气味的时间、气味特性及气味强度。

### 1.3.6 OAV计算

OAV计算公式为:

$$OAV = \frac{C_i}{OT_i} \quad (2)$$

式中:  $C_i$ 为挥发性化合物的含量;  $OT_i$ 为挥发性化合物的气味阈值。一般情况下, OAV越大, 则该物质对整体风味的影响及贡献越大。

### 1.4 数据处理

使用SPSS、Excel和Origin 2021进行数据处理及SIMCA14.1作图。选取OAV大于10的香气成分进行主成分分析, 进一步明确不同种植区域获得的浓香菜籽油中的关键风味成分。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同种植区域双低菜籽原料的差异分析

表1 不同种植区域双低菜籽的理化指标

Table 1 Physicochemical indexes of double-low rapeseeds from different planting areas

样品	产地	含油量/%	芥酸质量分数/%	硫苷总量/ ( $\mu\text{mol/g}$ )
1	浙江建德	45.79±0.25	ND	21.69±0.23
2	湖南常德	47.11±0.18	0.44±0.02	27.73±0.33
3	湖北荆州	46.20±0.10	ND	22.54±0.14
4	安徽望江	49.56±0.16	0.67±0.01	27.08±0.18
5	江西九江	48.11±0.35	0.39±0.02	26.20±0.10
6	江苏东台	46.15±0.22	0.47±0.01	28.93±0.25
7	河南信阳	47.13±0.24	0.74±0.02	25.14±0.31
8	四川德阳	46.20±0.12	0.52±0.02	26.21±0.08
9	重庆开州	45.11±0.05	ND	20.23±0.07

注: ND.未检出, 下同。

表1列举了不同种植区域双低菜籽的原料及油脂理化指标, “中油杂19号”是典型的双低菜籽品种<sup>[21]</sup>, 其报道的含油量为48%左右, 通过收获全国9个主栽区域的品种, 发现其含油量在45.11%~49.56%之间, 该品种含油量高且具有显著差异 ( $P<0.05$ ), 说明不同区域的气候、土壤对该品种含油量有一定影响。双低菜籽标准中规定芥酸应小于3%, 而“中油杂19号”中芥酸含量远低于该标准, 9个种植区域中有3个区域品种的芥酸未检出。而对于硫苷而言, 其总量在20.23~28.93  $\mu\text{mol/g}$ 之间, 虽然硫苷含量都符合双低菜籽的范畴, 但同一品种在不同区域种植的硫苷含量却具有显著差异 ( $P<0.05$ ), 说明环境和气候可能对菜籽籽粒中硫苷的累积具有一定的影响<sup>[22]</sup>。

### 2.2 浓香菜籽油的脂肪酸组成分析

由表2可知, 通过微波-压榨工艺制得的浓香菜籽油的酸价和过氧化值均符合菜籽油的标准。从脂肪酸组成看, 9个品种菜籽中主要脂肪酸组成存在较大差异, 双低菜籽油中含量最高的为油酸(64.30%~68.52%), 其次为亚油酸(17.78%~19.88%)和棕榈酸(3.71%~4.44%), 而芥酸含量范围为ND~0.74%; 与GB/T 1536—2021《菜籽油》中规定脂肪酸组成的特征指标范围进行对比, 所选菜籽的脂肪酸范围均符合新标准。但与孙国昊等<sup>[7]</sup>选择的双低菜籽制备的浓香菜籽油的脂肪酸组成相差较远, 尤其体现在油酸、亚油酸和亚麻酸这3种脂肪酸的组成分布上。

表2 不同种植区域浓香菜籽油的酸价、过氧化值和脂肪酸组成  
Table 2 Acid value, peroxide value and fatty acid composition of fragrant rapeseed oil from double-low rapeseeds from different planting areas

指标	样品								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
酸价/(mg/g)	1.61±0.03	2.14±0.02	1.04±0.03	1.32±0.04	0.74±0.01	1.55±0.08	1.14±0.02	1.01±0.02	1.01±0.12
过氧化值/(mmol/kg)	0.74±0.05	0.40±0.01	0.32±0.02	0.39±0.01	0.31±0.01	0.46±0.01	0.44±0.03	0.52±0.03	0.20±0.01
棕榈酸%	3.90±0.03	3.71±0.02	4.38±0.12	4.17±0.08	3.86±0.02	4.44±0.03	4.22±0.01	3.85±0.05	4.14±0.01
硬脂酸%	2.75±0.02	1.95±0.21	1.67±0.11	1.84±0.05	1.71±0.02	1.51±0.02	1.73±0.05	1.53±0.01	1.91±0.02
油酸%	66.67±0.03	65.45±0.38	64.30±0.36	68.52±0.28	66.15±0.41	66.77±0.13	65.32±0.11	65.70±0.02	66.20±0.03
亚油酸%	18.22±0.55	19.01±0.33	19.69±0.28	17.78±0.15	19.68±0.26	18.82±0.15	19.88±0.11	19.25±0.34	19.23±0.01
亚麻酸%	7.94±0.36	8.93±0.25	9.81±0.12	6.67±0.21	7.34±0.04	7.09±0.22	6.90±0.21	8.22±0.11	7.92±0.02
花生酸%	0.52±0.08	0.51±0.02	0.15±0.01	0.35±0.02	0.87±0.03	0.9±0.06	1.21±0.03	0.93±0.04	0.6±0.02
芥酸%	ND	0.44±0.02	ND	0.67±0.01	0.39±0.02	0.47±0.01	0.74±0.02	0.52±0.02	ND

### 2.3 浓香菜籽油的感官评价

浓香菜籽油风味是感官评价指标的首位, 目前市场上还未形成统一的标准。目前构建的感官属性包括烤香味、腌菜味、焦糊味、生青味、辛辣味、爆米花味和油脂味。近年来油菜主产地如四川、江苏、湖北等地相继发布了浓香菜籽油的团体标准, 但对于菜籽油的感官评价仍然没有定论<sup>[23]</sup>, 其中烤香味是浓香菜籽油的主体风味, 而辛辣味是一种让人联想到芥末、洋葱的刺激性气味。因为饮食习惯的差异, 不同区域和人群对于浓香菜籽油中辛辣味的接受和喜爱程度不同。从图1可以看出, 重庆开州地区种植的“中油杂19号”制备浓香菜籽油中腌菜味最为明显、生青味较弱。在烤香味的感官属性上湖南制备的浓香菜籽油最明显, 湖北地区制备的爆米花味明显, 而焦糊味上湖南和浙江的较为突出, 因此从感官属性的分析结果上看, 不同种植区域双低菜籽品种制备的浓香菜籽油风味有一定的差异, 可以根据消费者风味导向结合不同区域浓香菜籽油的呈香特征进行选择。

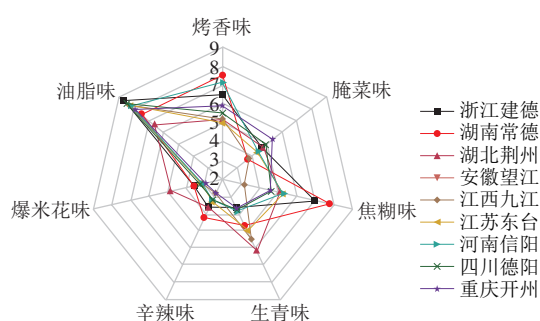


图1 不同种植区域浓香菜籽油的感官评价图

Fig. 1 Radar plot of sensory evaluation of fragrant rapeseed oils from different planting areas

#### 2.4 浓香菜籽油香气属性分析

通过保留时间指数、质谱解吸、标准品鉴定和气味特征4个层面对浓香菜籽油的香气进行定性分析,表3表明,在9个区域的浓香菜籽油中共鉴定出63种香气活性化合物,包括醛类12种、含硫化合物9种、腈类13种、杂环类12种、酸类5种、醇类5种、酮类2种和其他5种,其中香气活性化合物中有54种物质采用标准品进行了定性确认。同时,本研究采用双柱鉴定,其中极性鉴定出63种,而非极性柱鉴定出54种物质,说明相比非极性柱,采用极性柱对浓香菜籽油进行鉴定的效果更好。从定量结果上看,9个区域的风味物质总含量为222.0~468.9 mg/kg,不同种植区域的浓香菜籽油香气总强度差距在2倍左右。与以往文献相比, Jia Xiao等<sup>[2]</sup>采用溶剂辅助蒸发提取装置提取的浓香菜籽油香气总量与本研究的定量结果为接近。孙国昊等<sup>[7]</sup>采用溶剂辅助蒸发提取装置提取后基于非极性柱解析,定性差别在于酯类物质和烷烃类化合物,并且该研究双低菜籽油中检出12类82种挥发性成分,总含量为22.3 mg/kg,与本研究的定量结果有一定差异,可能由不同色谱柱类型提取效果所致。此外,从含量看湖南地区浓香菜籽油风味总含量最高,江西地区浓香菜籽油风味总含量最低,另外湖北荆州、江苏东台和四川德阳的香气总量分别为262.9、262.1、247.9 mg/kg,也属于9个菜籽油中含量较低的区域。

浓香菜籽油风味的形成主要包括脂质降解、美拉德反应和硫苷降解途径<sup>[24]</sup>。对于脂质降解路径,浓香菜籽油中的挥发性醛类物质主要包括直链醛如己醛、庚醛、糠醛等C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>醛,以及支链醛如(*E,E*)-2,4-庚二烯醛、(*E*)-2-癸烯醛和(*E,E*)-2,4-癸二烯醛,主要呈现脂肪味、黄瓜、柑橘、南瓜坚果等特征气味,另外苯甲醛呈现特殊的杏仁味,而苯乙醛呈现水果的甜香<sup>[25]</sup>。除醛类物质外,酮类物质也是脂质氧化降解的主要产物之一,例如1-辛烯-3-酮,它是由亚油酸氢过氧化物的分解形成<sup>[23]</sup>,在本研究中主要还存在5-甲基呋喃酮和呋喃酮这2种有气味贡献的酮类物质,分别呈现奶香味和焦糖味,

5-甲基呋喃酮在9个不同品种菜籽原料中出现了6次,而所有样品中均检测到了呋喃酮,但含量差异较大,为0.14~2.49 mg/kg,在整体感官评价上可能体现在焦糊味上。脂质过氧化物的裂解也将形成醇类、烷烃、烯烃和炔烃,例如在浓香菜籽油中鉴定出的庚醇和6-甲基-5-庚烯-2-醇,虽然能闻到一定的气味,但是强度有限<sup>[24]</sup>,同样烷烃也是对浓香菜籽油的气味贡献有限<sup>[25]</sup>。另外,在浓香菜籽油中发现酸类物质主要由乙酸、丙酸、己酸、壬酸和辛酸组成,其中乙酸含量最高,含量范围为25.21~82.74 mg/kg。以往研究中,鉴定出的丙酸和己酸对浓香菜籽油有酸味贡献<sup>[26]</sup>,而壬酸和辛酸由于分子质量大,可能影响较小,且辛酸在许多样品中无法检测到。

传统的浓香菜籽油加工温度通常为150℃左右,美拉德反应主要发生在菜籽热处理阶段,微波也可以促进原料产生大量的风味化合物,其产物包括吡嗪、吡咯、呋喃、呋喃酮等,这些典型的风味物质赋予了种子浓郁的坚果味、焦糊味和肉味等<sup>[27-28]</sup>。加工过程中变化因素较多,包括初始水分、pH值、加热方式、微观结构、热处理时间和温度等因素都会影响美拉德反应<sup>[29-30]</sup>。菜籽原料中富含蛋白和多种游离糖类物质,这些内源性物质在加热过程中产生降解产物包括2,5-二甲基吡嗪、2,5-二甲基-3-乙基吡嗪和2-戊基呋喃等<sup>[31-32]</sup>,形成了浓香菜籽油浓郁的焙烤风味。在9种不同种植区域的浓香菜籽油中,共鉴定出1种呋喃和12种吡嗪类化合物,吡嗪类化合物主要包括甲基吡嗪、乙基吡嗪和乙烯基吡嗪,从分子结构与呈香效果来看,乙基吡嗪的焙烤香气应该高于甲基吡嗪<sup>[33-34]</sup>,同时6-甲基-2-乙烯基吡嗪也在所有样品中均能检测出,从表3可以看出,湖南常德、安徽望江、河南信阳和重庆开州的样品中该物质含量较高。湖南常德的“中油杂19号”中2,5-二甲基吡嗪的含量达到31.73 mg/kg,2,3,5-三甲基吡嗪的含量则达到5.88 mg/kg。

菜籽是一种典型的十字花科植物,硫苷是重要的前体物,在热作用下时会发生降解,生成多种腈类及含硫化合物,这些化合物赋予菜籽油独特的辛辣味。而双低菜籽油因油菜籽原料自身硫苷含量低,因此加工过程产生的硫苷降解产物也远少于传统菜籽油<sup>[35]</sup>。诸多研究中认为菜籽油中存在3-甲基巴豆腈,然而经过标准品对比分析,本研究认为对于3-甲基巴豆腈的定性并不准确,应该是4-戊烯腈,从硫苷降解机理上也可以推测出:菜籽油中3-丁烯基异硫氰酸酯是3-丁烯基硫苷的降解产物,3-丁烯基硫苷是菜籽中最主要的硫苷之一,它脱去一分子葡萄糖、硫酸盐以及硫原子,经过洛森重排形成产物3-丁烯基异硫氰酸酯;3-丁烯基硫苷也可以在热作用下直接形成4-戊烯腈,4-戊烯腈通过氧化中间产物过氧化4-戊烯腈,可能会经过异构化后脱水形成2,4-戊二烯腈,形成顺反结构的(*E,E*)-2,4-戊二烯腈和(*E,Z*)-2,4-戊二烯腈,

表3 不同种植区域浓香菜籽油中香气成分的含量  
Table 3 Concentrations of aroma compounds in fragrant rapeseed oils from different planting areas

类别	序号	香气成分	鉴定方式	双柱鉴定	1号	2号	2号	4号	5号	6号	7号	8号	9号
醛类	1	己醛	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	1.30±0.09	1.68±0.11	2.36±0.15	0.48±0.04	4.01±0.40	0.45±0.03	0.47±0.01	1.26±0.11	6.73±0.60
	2	庚醛	MS、R、S	HP-5、DB-wax	0.45±0.06	2.49±0.08	1.83±0.21	0.17±0.03	2.23±0.15	0.73±0.07	0.46±0.05	0.47±0.04	2.31±0.21
	3	辛醛	MS、R、S	HP-5、DB-wax	0.39±0.01	2.30±0.06	1.46±0.14	1.55±0.15	2.33±0.15	0.74±0.04	0.49±0.01	0.46±0.04	2.20±0.15
	4	壬醛	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	1.59±0.01	8.47±0.34	3.04±0.29	0.52±0.04	10.99±0.97	2.34±0.21	1.21±0.06	1.34±0.11	7.22±0.59
	5	糠醛	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	23.57±2.70	19.74±0.63	14.26±1.1	13.55±0.37	3.50±0.26	10.38±1.70	17.58±1.55	13.89±0.14	17.9±2.59
	6	(E,E)-2,4-庚二烯醛	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	0.15±0.02	2.55±0.15	ND	ND	0.14±0.01	ND	ND	ND	1.74±0.30
	7	苯甲醛	MS、R、S	HP-5、DB-wax	0.59±0.04	0.88±0.01	0.70±0.06	0.79±0.07	0.39±0.03	0.58±0.05	0.85±0.05	0.46±0.03	1.01±0.03
	8	5-甲基呋喃醛	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	6.33±0.53	10.97±0.51	3.92±2.97	3.88±0.30	1.55±0.14	4.09±0.58	8.46±0.69	6.36±0.57	9.43±0.60
	9	苯乙醛	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	0.39±0.03	0.83±0.01	0.56±0.04	0.35±0.04	2.52±0.15	0.53±0.01	1.43±0.16	0.84±0.06	1.42±0.14
	10	(E)-2-癸烯醛	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	0.97±0.04	8.33±0.30	7.09±0.69	4.26±0.36	4.54±0.59	1.42±0.16	1.36±0.09	0.59±0.04	6.86±0.26
	11	(E,E)-2,4-癸二烯醛	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	0.25±0.04	6.12±0.30	ND	ND	2.49±0.36	0.15±0.01	0.14±0.01	ND	4.12±0.29
含硫化合物	1	甲硫醇	MS、R、S	HP-5、DB-wax	0.15±0.02	ND	0.10±0.01	ND	0.11±0.02	ND	0.88±0.09	ND	ND
	2	二甲基硫醚	MS、R、S	HP-5、DB-wax	0.99±0.02	ND	ND	1.28±0.06	0.53±0.01	2.86±0.21	1.29±0.11	0.85±0.06	ND
	3	二甲基二硫醚	MS、R、S	HP-5、DB-wax	0.47±0.02	0.24±0.01	0.36±0.03	0.51±0.03	0.21±0.02	0.99±0.06	1.35±0.26	1.92±0.02	1.83±0.16
	4	二甲基亚砷	MS、R、S	HP-5、DB-wax	ND	ND	0.90±0.09	ND	1.50±0.06	ND	ND	ND	ND
	5	二甲基砷	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	0.18±0.01	ND	0.30±0.04	0.18±0.02	0.37±0.22	0.22±0.04	0.25±0.04	0.15±0.02	ND
	6	2,4-二甲基噻唑	MS、R、S	HP-5	0.59±0.03	0.18±0.01	0.14±0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	7	二甲基二硫醚	MS、R、S、O	HP-5	0.58±0.07	0.37±0.01	0.26±0.02	0.37±0.03	0.47±0.01	0.11±0.02	0.15±0.04	0.25±0.03	0.37±0.03
	8	噻唑	MS、R、O	HP-5、DB-wax	0.35±0.01	0.35±0.01	0.26±0.01	0.21±0.02	0.21±0.01	0.19±0.02	0.20±0.01	0.19±0.05	0.33±0.01
	9	3-丁烯基异硫氰酸酯	MS、R、S、O	HP-5	3.46±0.29	1.56±0.01	0.85±0.16	4.08±0.56	0.79±0.03	1.86±0.11	2.84±0.27	1.68±0.05	0.68±0.06
腈类	1	2-丁烯腈	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	0.75±0.04	1.79±0.11	6.51±0.99	1.68±0.06	0.38±0.01	0.68±0.05	1.37±0.03	1.16±0.11	0.92±0.06
	2	3-丁烯腈	MS、R、S	HP-5、DB-wax	1.29±0.10	12.48±1.02	12.48±1.02	1.29±0.10	3.20±0.29	2.75±0.19	2.59±0.20	1.28±0.14	0.25±0.04
	3	4-戊烯腈	MS、R、S	HP-5、DB-wax	45.89±3.85	39.81±3.59	39.81±3.59	45.89±3.85	93.4±10.96	71.43±3.49	49.62±3.59	55.18±4.55	55.22±4.70
	4	5-己烯腈	MS、R、S	HP-5、DB-wax	37.55±2.97	13.04±0.98	13.04±0.98	37.55±2.97	35.4±2.15	42.91±1.79	15.88±1.85	23.07±2.37	18.19±1.26
	5	正庚腈	MS、R、S	HP-5、DB-wax	0.23±0.01	0.46±0.01	0.23±0.02	0.48±0.03	0.34±0.01	0.38±0.03	0.55±0.03	0.36±0.05	0.53±0.04
	6	4-甲硫基丁腈	MS、R、O	HP-5、DB-wax	0.16±0.01	0.28±0.01	0.44±0.03	0.16±0.01	0.20±0.01	0.15±0.01	0.51±0.04	0.31±0.03	0.29±0.01
	7	苯乙腈	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	ND	ND	0.52±0.06	ND	0.96±0.06	1.56±0.11	1.36±0.11	ND	ND
	8	5-甲硫基戊腈	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	1.58±0.26	4.80±0.13	1.53±0.26	7.90±0.76	2.51±0.16	2.92±0.70	4.12±0.37	2.02±0.04	4.56±0.29
	9	苯丙腈	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	11.21±1.09	18.51±0.68	8.26±0.69	8.59±0.79	7.20±0.36	7.71±5.99	12.38±1.96	7.81±0.59	18.97±1.96
	10	6-甲硫基己腈	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	1.89±0.14	6.29±0.18	1.54±0.02	3.29±0.21	2.05±0.16	2.34±0.26	2.48±0.13	2.43±0.11	3.60±0.26
	11	吡啶	MS、R、S	HP-5、DB-wax	0.14±0.01	0.73±0.02	ND	0.11±0.02	ND	0.22±0.01	0.39±0.04	0.20±0.01	0.68±0.01
	12	(E,E)-2,4-戊二烯腈	MS、R、O	HP-5	0.75±0.04	1.24±0.03	0.67±0.06	1.50±0.11	0.32±0.02	1.63±0.26	1.41±0.12	1.15±0.02	0.61±0.09
	13	(E,Z)-2,4-戊二烯腈	MS、R、O	HP-5	0.18±0.02	0.21±0.07	0.16±0.01	0.37±0.03	ND	ND	ND	ND	ND
杂环类	1	2-戊基呋喃	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	0.78±0.06	1.27±0.05	1.27±0.2	0.11±0.02	1.40±0.06	0.13±0.01	0.12±0.02	0.21±0.03	1.20±0.11
	2	2-甲基吡嗪	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	19.53±0.15	14.96±0.63	14.97±1.06	17.70±1.59	13.74±1.02	16.24±1.26	19.18±1.70	12.68±0.97	24.63±3.97
	3	2,5-二甲基吡嗪	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	18.54±1.68	31.73±2.29	19.98±1.09	24.35±2.04	10.69±1.59	22.86±1.03	24.16±1.69	15.98±1.97	31.73±2.97
	4	2,6-二甲基吡嗪	MS、R、O	HP-5、DB-wax	5.70±0.42	9.93±0.13	4.87±0.26	5.20±0.26	1.31±0.12	5.70±0.25	7.63±0.70	4.55±0.37	8.91±0.59
	5	乙基吡嗪	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	1.54±0.15	2.51±0.08	1.40±0.11	1.51±0.37	0.50±0.04	1.40±0.05	1.69±0.12	1.05±0.29	2.36±0.27
	6	6-甲基-2-乙基吡嗪	MS、R、O	HP-5、DB-wax	1.77±0.29	2.87±0.12	1.70±0.29	1.56±0.20	0.57±0.06	2.36±0.16	2.85±0.21	1.77±0.21	2.94±0.26
	7	5-甲基-2-乙基吡嗪	MS、R、O	HP-5、DB-wax	0.35±0.02	1.48±0.01	1.82±0.29	0.76±0.05	0.71±0.05	2.58±0.37	2.45±0.15	1.40±0.21	0.60±0.03
	8	2,3,5-三甲基吡嗪	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	3.07±0.29	5.88±0.26	3.72±0.29	4.35±0.37	1.37±0.03	4.98±0.37	5.31±0.49	2.69±0.35	5.60±0.49
	9	6-甲基-2-乙基吡嗪	MS、R、O	HP-5、DB-wax	0.21±0.01	0.71±0.01	0.22±0.03	0.37±0.06	0.14±0.02	0.46±0.04	0.77±0.01	0.47±0.04	0.81±0.06
	10	2-甲基-3,5-二乙基吡嗪	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	1.25±0.12	0.76±0.02	2.65±1.03	4.08±3.86	0.25±0.01	0.37±0.01	0.73±0.06	0.53±0.03	0.79±0.04
	11	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	MS、R、O	HP-5	0.75±0.04	0.70±0.01	0.76±0.60	1.49±0.11	ND	0.66±0.04	0.60±0.06	ND	ND
	12	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	MS、R、S、O	HP-5	0.32±0.02	0.30±0.01	0.21±0.03	0.26±0.04	0.27±0.03	0.35±0.06	0.30±0.05	0.22±0.01	0.20±0.01
酸类	1	乙酸	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	82.74±5.98	77.63±3.49	46.04±4.05	32.45±2.99	25.21±3.7	36.78±2.86	53.29±4.97	41.03±3.86	73.00±6.99
	2	丙酸	MS、R、S、O	HP-5、DB-wax	1.48±0.11	1.73±0.14	1.00±0.15	0.43±0.03	0.54±0.03	0.29±0.01	1.08±0.03	0.90±0.09	1.54±0.01
	3	己酸	MS、R、S	HP-5、DB-wax	0.56±0.02	2.51±0.07	1.83±0.29	0.11±0.01	2.00±0.16	2.01±0.02	1.72±0.16	1.02±0.06	2.81±0.15
	4	壬酸	MS、R、S	HP-5、DB-wax	1.03±0.16	1.84±0.06	0.85±0.07	0.97±0.06	2.41±0.11	1.21±0.05	0.82±0.04	0.6±0.04	1.14±0.16
	5	辛酸	MS、R、S	HP-5	0.53±0.04	ND	0.52±0.04	ND	ND	ND	ND	ND	ND



续表3

类别	序号	香气成分	鉴定方式	双柱鉴定	1号	2号	2号	4号	5号	6号	7号	8号	9号
醇类	1	庚醇	MS, R, S, O	HP-5, DB-wax	0.10±0.01	1.17±0.03	0.80±0.03	0.53±0.01	0.97±0.07	0.25±0.02	0.78±0.06	0.55±0.03	0.31±0.02
	2	6-甲基-5-庚烯-2-醇	MS, R, S, O	HP-5, DB-wax	0.47±0.36	0.57±0.02	0.28±0.15	0.40±0.04	0.37±0.03	0.47±0.03	0.74±0.07	0.43±0.04	0.71±0.04
	3	糠醇	MS, R, S, O	HP-5, DB-wax	12.91±1.05	12.85±0.64	7.31±0.69	6.19±0.56	1.75±0.15	5.89±0.69	9.72±1.56	2.57±0.30	10.25±0.98
	4	5-甲基-2-呋喃甲醇	MS, R, S	HP-5, DB-wax	0.80±0.06	1.39±0.10	0.83±0.02	0.49±0.06	0.26±0.02	0.62±0.06	0.78±0.06	0.36±0.02	0.92±0.06
	5	苯乙醇	MS, R, S	HP-5, DB-wax	0.18±0.01	0.38±0.01	0.16±0.02	0.12±0.06	0.52±0.03	0.51±0.04	1.43±0.11	0.42±0.03	0.90±0.04
酮类	1	5-甲基呋喃酮	MS, R, S, O	HP-5, DB-wax	ND	1.84±0.05	1.11±0.01	ND	ND	0.80±0.07	1.18±0.04	0.98±0.09	1.57±0.26
	2	呋喃酮	MS, R, S, O	HP-5	2.49±0.16	1.05±0.05	0.14±0.02	0.68±0.04	0.20±0.02	0.76±0.09	1.55±0.16	1.22±0.11	1.34±0.26
酚类	1	甲基麦芽酚	MS, R, S, O	HP-5, DB-wax	ND	0.47±0.02	0.15±0.09	ND	ND	0.14±0.01	0.22±0.04	0.17±0.01	0.49±0.03
	2	4-乙基-2-甲氧基苯酚	MS, R, S	HP-5, DB-wax	2.92±0.20	5.72±0.29	4.10±0.29	2.77±0.15	2.65±0.25	2.69±0.36	2.57±0.16	2.64±0.21	5.86±0.40
	3	4-乙基-2,6-二甲氧基苯酚	MS, R, S	HP-5, DB-wax	39.79±4.03	46.19±1.79	29.42±1.59	24.9±1.97	30.13±4.05	23±1.85	24.13±1.69	29.68±3.06	62.03±3.97
	4	2,6-二甲氧基苯酚	MS, R, S, O	HP-5, DB-wax	0.17±0.03	0.08±0.01	0.05±0.01	0.06±0.01	0.24±0.01	0.08±0.01	0.12±0.02	0.06±0.01	0.06±0.01
	5	$\gamma$ -丁内酯	MS, R, S, O	HP-5, DB-wax	5.26±0.37	4.55±0.18	4.22±0.59	2.20±0.21	1.49±0.02	3.01±0.36	4.77±0.37	3.06±0.29	6.01±0.29
		总量			349.8	468.9	262.9	322.8	222.06	262.1	309.3	247.9	426.4

4-戊烯腈、(E,E)-2,4-戊二烯腈和(E,Z)-2,4-戊二烯腈是重要的硫苷降解产物。2-丙烯腈、3-丁烯腈、4-戊烯腈这几种短链腈均在不同地区的浓香菜籽油中鉴定出,说明不同菜籽中均含有这几类物质的风味前体物硫苷,而且热降解的腈类化合物也与风味前体物硫苷的碳链数具有一定的关联性<sup>[14]</sup>,从定量结果上,江西九江的样品中4-戊烯腈含量最高,达到93.4 mg/kg。另外,其他腈类化合物例如正庚腈、苯丙腈和苯乙腈也是常被鉴定的化合物,均呈现腌菜味、辛辣刺激味。而4-甲硫基丁腈、5-甲硫基戊腈和6-甲硫基己腈这3种含甲硫基基团的腈类化合物,其风味前体物及其形成途径还尚鲜见报道。

除腈类化合物外,含硫化合物也逐步被认为具有重要风味贡献<sup>[36]</sup>,浓香菜籽油中主要呈香的含硫化合物主要包括硫醚类和噻唑,除二甲基二硫醚、二甲基三硫醚和噻唑外,其他几种含硫化合物并不分布在所有的浓香菜籽油中,可能与含硫化合物含量低、易变化有关。在其他类型的化合物中,4-乙基-2,6-二甲氧基苯酚在菜籽油中含量较高,且在每种浓香菜籽油中均能发现,4-乙基-2,6-二甲氧基苯酚被称为菜籽多酚canolol,是由芥子酸在热加工过程中脱酸形成<sup>[37]</sup>,同时一部分canolol可能以挥发物的形式存在,进而为浓香菜籽油提供烟熏味。

## 2.5 不同种植区域浓香菜籽油的关键呈香物质及差异分析

挥发性成分对样品感官风味的贡献不仅取决于其在样品中的含量,也取决于该成分在样品基质中的阈值。根据香气值理论,当OAV大于1时,说明该成分对香气有贡献,当OAV大于10时,可能对香气有显著影响<sup>[38]</sup>。如表4所示,通过对OAV进行计算,发现63种香气物质中OAV大于10的有38种,对浓香菜籽油风味具有重要贡献,且大部分物质在9个样品中均检测到,主要包括醛类9种、含硫化合物6种、腈类7种、杂环类9种和其他7种。小分子醛类化合物提供脂肪和青草香气,其中(E,E)-2,4-癸二烯醛的贡献最大;9个不同品种浓香菜籽油中甲硫醇呈现卷心菜、硫味,OAV达到692;二甲基

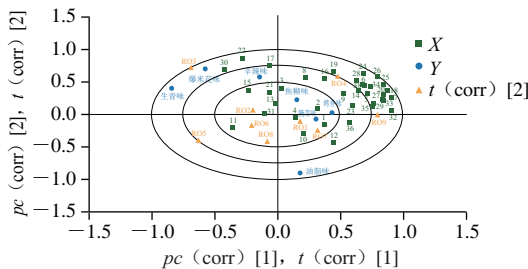
硫醚的OAV有103种,呈现芦笋味,二甲基三硫醚也是公认的重要含硫化合物,呈现肉味和硫味,其OAV达到78,对浓香菜籽油风味起重要贡献。在吡嗪类化合物中,2,3,5-三甲基吡嗪的OAV达到187,2-甲基-3,5-二乙基吡嗪的OAV达到78,分别提供烤面包和坚果的香气,筛选出乙酸的贡献最大,可能是因为乙酸的阈值最低。而在其他化合物中,呋喃酮、4-乙基-2-甲氧基苯酚、4-乙基-2,6-二甲氧基苯酚和 $\gamma$ -丁内酯的OAV均较高,分别为双低浓香菜籽油提供焦糖、丁香、烟熏和甜香气味,以上这些物质是双低浓香菜籽油中共有的关键风味物质。

当食品体系中OAV较高时,为了进一步筛选出更关键的风味物质,将OAV大于10的38种物质与感官评价结果进行PLS-DA,如图2所示,不同香气属性与关键物质有较好的对应关系,焙烤香主要由2-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-甲基-3,5-二乙基吡嗪等物质构成,生青味主要由3-丁烯基异硫氰酸酯提供,辛辣味主要由5-己烯腈、4-甲硫基丁腈等物质构成,焦糊味与二甲基三硫醚的关联性最强。同时该图可以将不同种植区域的菜籽油进行有效分离,从图3也可以看出,主要可以分为3个区域,2号为湖南种植与不同香气属性的距离都很接近,结合感官评价结果可以看出湖南地区的菜籽油焦糊味最为明显。安徽望江、重庆开州、浙江建德、河南信阳和湖北荆州这5个区域的比较接近,湖北荆州、江西九江地区和重庆开州则离核心区域较远,说明这3个地区的浓香菜籽油风味特征不明显。通过VIP衡量模型中每一个变量的影响强度,VIP值越大表示该香气物质组间差异越大,对不同种植区域的菜籽油的判别分类也越关键<sup>[39]</sup>。由图3可知,利用VIP值共筛选出9种关键物质,这些物质包括甲硫醇、2-甲基吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、二甲基二硫醚、5-甲硫基戊腈、5-己烯腈、(E,Z)-2,4-戊二烯腈、己醛、二甲基三硫醚,是不同种植地区双低菜籽品种浓香菜籽油的潜在风味标志物,对浓香菜籽油加工中原料筛选提供理论参考。

表4 不同种植区域浓香菜籽油中OAV大于10的关键物质  
Table 4 Key compounds with OAV higher than 10 of fragrant rapeseed oils in different planting areas

编号	RI	关键物质	气味特征	阈值/(mg/kg)	平均OAV	出现频次
1	500	己醛	青草	0.073	28	9
2	669	庚醛	青草、脂肪	0.05	25	9
3	782	辛醛	柑橘、脂肪	0.056	23	9
4	878	壬醛	烤肉、土豆	0.07	55	9
5	946	糠醛	甜辣暖、肉桂、香草	0.7	21	9
6	978	(E,E)-2,4庚二烯醛	脂肪、青草	0.05	15	3
7	1052	5-甲基呋喃醛	香料、焦糖	0.26	23	8
8	1122	(E)-2-癸烯醛	蜡质、脂肪、绿色	0.15	26	9
9	1285	(E,E)-2,4癸二烯醛	黄瓜、柑橘南瓜坚果肉	0.041	44	8
10	464	甲硫醇	卷心菜、硫味	0.00036	692	9
11	530	二甲基硫醚	芦笋	0.012	103	9
12	487	二甲基二硫醚	洋葱、卷心菜	0.05	18	9
13	915	二甲基三硫醚	肉味、硫味	0.0042	78	9
14	733	噻唑	焙烤	0.002	128	5
15	923	3-丁烯基异硫氰酸酯	辛辣刺激	0.07	28	9
16	833	5-己烯腈	刺鼻的酸酯	1.5	19	9
17	1408	5-甲硫基戊腈	卷心菜、硫味	0.05	71	9
18	1498	苯丙腈	腌菜味、辛辣刺激	0.5	22	9
19	1516	6-甲硫基己腈	辛辣刺激、腌菜、硫味	0.15	10	9
20	1822	吡嗪	辛辣味	0.02	16	5
21	677	(E,E)-2,4-戊二烯腈	辛辣刺激味	0.02	52	8
22	682	(E,Z)-2,4-戊二烯腈	辛辣刺激味	0.02	12	9
23	752	2-甲基吡嗪	坚果、可可、巧克力	0.2	85	9
24	813	2,5-二甲基吡嗪	可可、焙烤坚果、牛肉	2	11	9
25	819	2,6-二甲基吡嗪	焙烤坚果、可可	0.13	46	9
26	823	乙基吡嗪	焙烤坚果、可可	0.089	17	9
27	869	6-甲基-2-乙基吡嗪	烤肉、土豆	0.04	51	9
28	886	2,3,5-三甲基吡嗪	烤面包	0.022	187	9
29	975	6-甲基-2-乙基吡嗪	榛子	0.026	10	9
30	985	2-甲基-3,5-二乙基吡嗪	坚果、蔬菜	0.014	91	9
31	1104	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	发霉的坚果	0.009	30	9
32	1091	$\gamma$ -丁内酯	焦糖、甜味	0.06	64	8
33	927	乙酸	刺鼻的酸酯	0.35	148	9
34	1150	糠醇	大蒜	0.68	11	6
35	1227	5-甲基呋喃酮	奶香味	0.02	51	7
36	1012	呋喃酮	焦糖	0.004	261	9
37	1632	4-乙炔基-2-甲氧基苯酚	丁香	0.02	177	9
38	1901	4-乙炔基-2,6-二甲基苯酚	烟熏味	0.5	69	9

注: RI.保留指数。



1~38为表4中对应的化合物; RO1~O9为9个不同区域菜籽油样品。

图2 双低品种浓香菜籽油中关键香气与感官评价的关联图  
Fig. 2 Correlation between key aroma compounds and sensory evaluation of double-low fragrant rapeseed oil

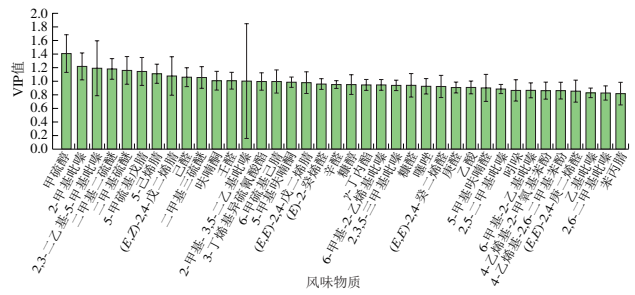


图3 9个浓香菜籽油的VIP值分析  
Fig. 3 VIP values of key aroma compounds of double-low fragrant rapeseed oil

### 3 结论

风味品质是评价浓香菜籽油的重要指标, 本研究以不同种植区域的双低菜籽为原料制备浓香菜籽油, 符合健康美味植物油的需求。感官评价结果发现湖南地区的菜籽油焦糊味最为明显, 江西九江、湖北荆州和重庆开州地区种植的品种整体风味较弱, 通过传统的HS-SPME与GC-MS-O技术对浓香菜籽油的香气构成进行系统解析, 结果发现所有挥发物中OAV大于10的物质有38种, 通过PLS-DA发现烤香味主要由2-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-甲基-3,5-二乙基吡嗪等物质构成, 生青味主要由3-丁烯基异硫氰酸酯提供, 辛辣味主要由5-己烯腈、4-甲硫基丁腈等物质构成, 焦糊味与二甲基三硫醚关联性最强。通过VIP值共筛选出不同种植区域浓香菜籽油的9种关键差异物质, 包括甲硫醇、2-甲基吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、二甲基二硫醚、5-甲硫基戊腈、5-己烯腈、(E,Z)-2,4-戊二烯腈、己醛和二甲基三硫醚, 是不同种植地区双低菜籽品种浓香菜籽油的潜在风味标志物, 对于浓香菜籽油风味检测目标的确定与原料筛选具有重要参考意义。

### 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. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2019.11.001.
- [2] JIA X, WANG L F, ZHENG C, et al. Key odorant differences in fragrant *Brassica napus* and *Brassica juncea* oils revealed by gas chromatography-olfactometry, odor activity values, and aroma recombination[J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2020, 68(50): 14950-14960. DOI:10.1021/acs.jafc.0c05944.
- [3] ZHANG Y F, WU Y Q, CHEN S R, et al. Flavor of rapeseed oil: an overview of odorants, analytical techniques, and impact of treatment[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2021, 20(4): 3983-4018. DOI:10.1111/1541-4337.12780.
- [4] GUO Y M, MIETKIEWSKA E, FRANCIS T, et al. Increase in nervonic acid content in transformed yeast and transgenic plants by introduction of a *Lunaria annua* L. 3-ketoacyl-CoA synthase (KCS) gene[J]. Plant Molecular Biology, 2009, 69(5): 565-575. DOI:10.1007/s11103-008-9439-9.
- [5] ZHANG Y F, WU G C, 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]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2020, 122(3): 1900332. DOI:10.1002/ejlt.201900332.
- [6] 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. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2018.08.006.
- [7] 孙国昊, 刘玉兰, 连四超, 等. 油菜籽品种对浓香菜籽油风味及综合品质的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(8): 190-197. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210503-014.
- [8] 初柏君, 扈柏文, 李晓龙, 等. 不同品种菜籽原料与浓香菜籽油风味品质的相关性[J]. *食品科学*, 2022, 43(14): 272-279. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210823-297.
- [9] 张欢欢, 张玲, 黄桃翠, 等. 油菜籽品种对浓香菜籽油风味的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2023(2): 187-194. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.031088.
- [10] 蒋璐, 廖卢艳, 吴卫国. 菜籽油加工技术研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2023(3): 179-187.
- [11] 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. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019.01.043.
- [12] JING B Y, GUO R, WANG M Z, 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: 109301. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109301.
- [13] ZHANG L Y, CHAN J, ZHANG J X, et al. Lipid oxidation in fragrant rapeseed oil Impact of seed roasting on the generation of key volatile compounds[J]. *Food Chemistry: X*, 2022, 16: 1000491. DOI:10.1016/j.fochx.2022.100491.
- [14] MAO X H, ZHAO X Z, HU Z Y, et al. Relationship of glucosinolate thermal degradation and roasted rapeseed oil volatile odor[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(40): 11187-11197. DOI:10.1021/acs.jafc.9b04952.
- [15] GUZIK P, KULAWIK P, ZAJAC M, et al. Microwave applications in the food industry: an overview of recent developments[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(29): 7989-8008. DOI:10.1080/10408398.2021.1922871.
- [16] YANG M, ZHENG C, ZHOU Q, et al. Influence of microwaves treatment of rapeseed on phenolic compounds and canolol content[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(8): 1956-1963. DOI:10.1021/jf4054287.
- [17] REN X F, WANG L, XU B, et al. Influence of microwave pretreatment on the flavor attributes and oxidative stability of cold-pressed rapeseed oil[J]. *Drying Technology*, 2019, 37: 397-408. DOI:10.1080/07373937.2018.1459682.
- [18] 周琦, 张敏, 贾潇, 等. 油菜籽微波过程对油中焙烤风味形成的影响[J]. *中国油脂*, 2018, 43(12): 35-40. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2018.12.009.
- [19] ZHOU Q, TANG H, JIA X, et al. Distribution of glucosinolate and pungent odors in rapeseed oils from raw and microwaved seeds[J]. 2018, 21: 2296-2308. DOI:10.1080/10942912.2018.1514632.
- [20] ZHOU Q, JIA X, YAO Y Z, et al. Characterization of the aroma-active compounds in commercial fragrant rapeseed oils via monolithic material sorptive extraction[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67: 11454-11463. DOI:10.1021/acs.jafc.9b05691.
- [21] 王志荣, 李成军, 许娟, 等. 采薹时间对菜油兼用型油菜中油芥19产量和经济效益的影响[J]. *长江蔬菜*, 2020(24): 33-36. DOI:10.3865/j.issn.1001-3547.2020.24.011.
- [22] 蒋晓丽, 刘伟, 郭世荣. 硫代葡萄糖苷影响因子及其生理功能研究[J]. *现代园艺*, 2008(12): 6-7. DOI:10.3969/j.issn.1006-4958.2008.12.002.
- [23] 李浦, 宣朴, 姚英政. 关于菜籽油感官评价标准的探讨[J]. *四川农业科技*, 2020(5): 52-53. CNKI:SUN:SNYK.0.2020-05-029.
- [24] ZHANG L Y, AKHYMETKAN S, CHEN J, et al. Convenient method for the simultaneous production of high-quality fragrant rapeseed oil and recovery of phospholipids via electrolyte degumming[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 155: 112947. DOI:10.1016/j.lwt.2021.112947.
- [25] ZHANG L G, CHEN J, ZHAO X Z, et al. Key volatile compound formation of rapeseed oil induced via the Maillard reaction during seed roasting. *Food Chemistry*, 2022, 88: 132992. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132992.
- [26] WEI F, YANG M, ZHOU Q, et al. Varietal and processing effects on the volatile profile of rapeseed oils[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, 48: 323-329. DOI:10.1016/j.lwt.2012.04.007.
- [27] JIA X, DENG Q C, YANG Y N, et al. Unraveling of the aroma-active compounds in virgin camellia oil (*Camellia oleifera* Abel) using gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry, aroma recombination, and omission studies[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69: 9043-9055. DOI:10.1021/acs.jafc.0c07321.
- [28] CAO W M, LIN L, NIU Y W, et al. Characterization of aroma volatiles in camellia seed oils (*Camellia oleifera* Abel) by HS-SPME/GC/MS and electronic nose combined with multivariate analysis[J]. *Food Science and Technology Research*, 2016, 22(4): 497-505. DOI:10.3136/fstr.22.497.
- [29] ZHANG L Y, CHEN J, ZHANG J X, et al. Lipid oxidation in fragrant rapeseed oil: impact of seed roasting on the generation of key volatile compounds[J]. *Food Chemistry: X*, 2022, 16: 100491. DOI:10.1016/j.fochx.2022.100491.
- [30] SINGH P, RAO P S, SHARMA V, et al. Physico-chemical aspects of lactose hydrolysed milk system along with detection and mitigation of maillard reaction products[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 107: 57-67. DOI:10.1016/j.tifs.2020.11.030.
- [31] JIA X, ZHOU Q, WANG J Q, et al. Identification of key aroma-active compounds in sesame oil from microwaved seeds using E-nose and HS-SPME-GC × GC-TOF/MS[J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2019, 43(10): 1-15. DOI:10.1111/jfbc.12786.
- [32] JING B Y, GUO R, WANG M Z, 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: 109301. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109301.
- [33] LIU X J, JIN Q Z, LIU Y F, et al. Changes in volatile compounds of peanut oil during the roasting process for production of aromatic roasted peanut oil[J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(3): 404-412. DOI:10.1111/j.1750-3841.2011.02073.x.
- [34] WEI C Q, XI W P, NIE X Y, et al. Aroma characterization of flaxseed oils using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-olfactometry[J]. *European Journal of Lipid Science & Technology*, 2013, 115: 1032-1042. DOI:10.1002/ejlt.201200397.
- [35] KRALJIĆ K, STJEPANOVIĆ T, OBRANOIĆ M, et al. Influence of conditioning temperature on the quality, nutritional properties and volatile profile of virgin rapeseed oil[J]. *Food Technology Biotechnology*, 2018, 56: 562-572. DOI:10.17113/ftb.56.04.18.5738.
- [36] YANG Y N, YU P, SUN J Y, et al. Investigation of volatile thiol contributions to rapeseed oil by odor active value measurement and perceptual interactions[J]. *Food Chemistry*, 2022, 373: 131607. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131607.
- [37] YANG M, ZHENG C, ZHOU Q. Influence of microwaves treatment of rapeseed on phenolic compounds and canolol content[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2014, 62(8): 1956-1963. DOI:10.1021/jf4054287.
- [38] 罗红玉, 王奕, 谷雨等. 干燥工艺对重庆沱茶及其毛茶风味品质的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(22): 259-266. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220122-228.
- [39] 张乐, 张雅, 史冠莹, 等. GC-IMS结合化学计量学分析8个产区香椿挥发性成分差异[J]. *食品科学*, 2022, 43(22): 301-308. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220121-214.