

冷冻凝香工艺对菜籽油品质及主要挥发性风味成分的影响

张盛阳¹, 孙建军¹, 杜京京², 杜先锋^{2*}

(1. 大团结农业股份有限公司, 安徽六安 237431; 2. 安徽农业大学, 安徽合肥 230036)

摘要 [目的]测定传统工艺压榨的菜籽油(1号)和冷冻凝香工艺压榨的菜籽油(2号)品质及主要挥发性风味成分的区别。[方法]通过测定酸值、过氧化值、磷、色泽、生育酚、植物甾醇和反式酸,比较2种工艺对菜籽油品质的影响。采用固相微萃取(SPME)方法顶空萃取富集挥发性成分,以气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)检测并进行初步分析。[结果]冷冻凝香工艺压榨的菜籽油(2号)的理化指标均优于传统工艺压榨的菜籽油(1号);经GC-MS检测和分析,冷冻凝香工艺压榨的菜籽油(2号)的主要挥发性风味成分硫苷降解产物相对含量提高,氧化挥发物(醛、醇、酮)以及杂环类物质的相对含量相对降低。[结论]冷冻凝香工艺既能提高菜籽油的品质,又能增加菜籽油的特殊风味物质硫苷降解产物,起到了留香提味的作用。

关键词 菜籽油;冷冻凝香;加工;挥发性风味

中图分类号 TS22 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)29-0065-03

The Effect of Freezing Condensing Process on the Major Volatile Flavor Substances and Quality of Rapeseed Oil

ZHANG Sheng-yang¹, SUN Jian-jun¹, DU Jing-jing², DU Xian-feng^{2*} (1. Unity Agriculture Co., Ltd., Luan, Anhui 237431; 2. Anhui Agricultural University, Hefei, Anhui 230036)

Abstract [Objective] Quality and volatile flavor substances was detected to find the difference between the squeezing rapeseed oil of traditional process (No. 1) and the squeezing rapeseed oil of frozen condensing the aroma process (No. 2). [Method] Acid value, peroxide value, phosphorus, colour and lustre, tocopherol, phytosterols and trans acid were determined to compare quality of rapeseed oil between the two kinds of process. Solid Phase Microextraction (SPME) was used to headspace extraction enrichment of volatile component. volatile component was detected and preliminary analysed by Gas Chromatography - Mass Spectrometry (GC-MS). [Result] The physical and chemical indicator of rapeseed oil (No. 2) were better than rapeseed oil (No. 1). The main volatile flavor components of glucoside degradation products increased and sulfur oxide volatiles (aldehydes, alcohols, ketones) and heterocyclic material content reduced in rapeseed oil of frozen condensing the aroma process (No. 2) by GC-MS detection and analysis. [Conclusion] The frozen condensing the aroma not only improve the quality of rapeseed oil, but also increase the special flavor sulfur glucoside degradation products of rapeseed oil, retain fragrance and improving quality.

Key words Rapeseed oil; Frozen condensation aroma; Processing; Volatile flavor

我国油菜的产量居世界首位,占世界年种植面积和总产量的30%左右^[1]。菜籽油是我国食用油消费重要的组成部分。由于加工技术的不同,植物油产生了独特的风味。目前国内外研究了橄榄油^[2]、芝麻油^[3]、花生(油)^[4]、香叶油^[5]等的风味成分及其风味稳定性^[6]。

传统菜籽经预处理后进行预榨,预榨饼进入浸出车间浸出油脂,生产的毛油进入精炼车间进行脱胶碱炼、脱色脱臭等工序,打入油罐散装或包装。

大团结农业股份有限公司通过技术创新(图1)改造后菜籽经清理除杂后一小部分去炒籽,高温烘炒出菜籽的香味;另一部分经膨化后,改善油饼品质,混合炒籽料一起去预榨,预榨的饼去浸出车间浸出油脂,预榨的毛油进入冷冻凝香车间进行凝香处理(图2),经过冷冻凝香系统和脱蜡(脂)系统,生产出浓香型菜籽油。

该试验通过检测传统工艺压榨的菜籽油(1号)和冷冻凝香工艺压榨的菜籽油(2号)的理化指标(图3),研究改进工艺对菜籽油品质的影响。同时,采用顶空-固相微萃取/气相色谱-质谱(HS-SPME/GC-MS)联用技术,确定了传统工艺压榨的菜籽油(1号)和冷冻凝香工艺压榨的菜籽油(2号)的挥发性风味成分,研究了工艺改进对菜籽油挥发性风味成分和硫苷降解产物的影响,为浓香菜籽油产品研发开辟新途径。

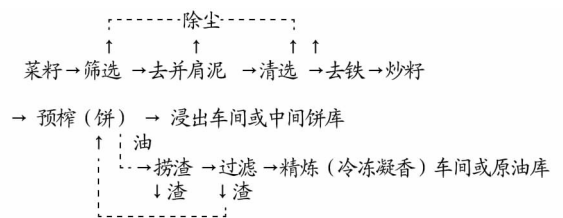


图1 菜籽油冷冻凝香压榨技术路线

Fig. 1 Technology route of the frozen condensing aroma squeezing of rapeseed oil

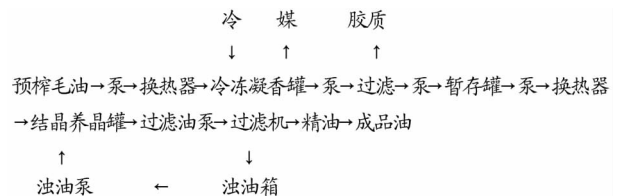


图2 冷冻凝香的过程

Fig. 2 Processing of the frozen condensing aroma

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要仪器。数显恒温水浴锅,恒温磁力搅拌机,离心机,OSI-6型油脂氧化稳定测定仪,Waters2475高效液相色谱仪,气相色谱仪(Gas Chromatography, Agilent 7890B/5975C, USA, Agilent),固相微萃取装置(USA, Supelco),萃取头(50/30 μm, DVB/CAR/PDMS, USA, Supelco)。

1.1.2 原料及主要试剂。传统工艺压榨的菜籽油(1号)和冷冻凝香工艺压榨的菜籽油(2号)的成品菜籽油取自安徽大团结农业股份有限公司。将样本置于4℃冰箱保存,7 d

基金项目 六安科技计划项目。
作者简介 张盛阳(1971—),男,安徽淮南人,从事油脂工程研究。
* 通讯作者,教授,博士,从事食品化学研究。
收稿日期 2017-07-21

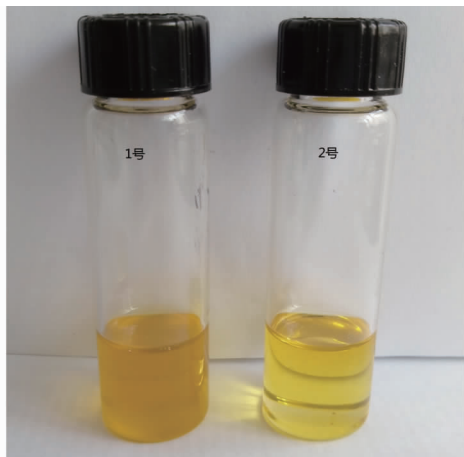


图3 传统工艺压榨菜籽油(1号)和冷冻凝香工艺压榨菜籽油(2号)

Fig.3 The squeezing rapeseed oil of traditional process (No.1) and the squeezing rapeseed oil of frozen condensing the aroma process (No.2)

内完成分析。生育酚混合标样(纯度98%),Sigma T4389;无水硫酸钠、三氯甲烷、氢氧化钾、氯化钠、甲醇、无水乙醚、无水乙醇,分析纯;正己烷、异丙醇,色谱纯;三氟化硼、乙醚,化学纯;氮气、氢气,纯度99.999%。

1.2 方法

1.2.1 菜籽油理化指标的测定。酸值采用GB/T 5530—2005测定;磷采用GB/T 5537—2008测定;色泽采用GB/T 22460—2008测定;过氧化值采用GB/T 5538—2005测定;生育酚^[7]采用液相色谱分析法测定;甾醇^[8]采用气相色谱分析法测定;反式酸含量参照参考文献[9]测定。所有数据均取3次测定平均值。

1.2.2 固相微萃取条件。分别称取5g油样置于20mL顶空瓶中,150℃油浴中平衡20min,采用顶空萃取40min。在250℃条件下解析5min,启动GC-MS系统采集数据。

1.2.3 色谱条件。气相色谱条件:RXi-5il毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm,最高温度325℃);进样口温度250℃,

不分流方式进样;程序升温条件:起始温度30℃,保持5min,以5℃/min的速率升温至180℃,保持5min;载气为氦气,流速1.0mL/min,升温至250℃^[10]。

质谱条件:离子源温度230℃,四级杆温度150℃,辅助通道温度280℃;电离方式为电子轰击(Electron Impact, EI),电压1141V,电子能量70eV;扫描质量范围为50~240amu,谱库为NIST^[10]。

1.2.4 定性定量方法。定性:通过NIST质谱库进行自动检索,并分析可能属于菜籽油的风味成分,对菜籽油中成分进行定性;利用峰面积归一化对其成分进行定量。3次重复,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 不同加工工艺对菜籽油理化指标的影响 游离脂肪酸的含量对菜籽油最终质量影响很大,应尽可能减少菜籽油中游离脂肪酸含量。菜籽油中色素成分复杂,不仅会影响菜籽油外观和食用性能,还影响菜籽油稳定性。过氧化值与油脂中氢过氧化物有重要关系,是评价油脂氧化程度的指标。菜籽甾醇、菜油甾醇、β-谷甾醇三类植物甾醇是菜籽油中的主要植物甾醇,许多慢性病与摄入过多的植物甾醇有关^[11]。由表1可知,经过精滤后,2号菜籽油比1号菜籽油酸值降低了0.02mg/g;色泽降低了0.08;过氧化值降低了0.04meq/kg,植物甾醇降低了86.40mg/kg。

磷脂高温加热150℃会分解,影响菜籽油的回色、风味、热稳定及烹调菜肴的质量^[12]。表1中2号菜籽油的磷含量(0.31mg/kg)低于1号菜籽油(0.47mg/kg),经过膨化能有效地降低磷的含量0.16mg/kg。

生育酚是油溶性的维生素,与油脂的抗氧化能力有很大关联^[13]。通过表1可以看到,2号菜籽油通过低温冷凝工艺后生育酚的含量(512.10mg/kg)高于1号菜籽油(496.50mg/kg),提高了15.60mg/kg。

菜籽油在加热时,不饱和脂肪酸转化为反式酸。通过表1可以看到,2号菜籽油通过低温冷凝工艺反式酸的含量(1.40%)低于1号菜籽油(3.24%),降低了1.84个百分点。

表1 1号和2号菜籽油理化指标测定结果

Table 1 The results of physical and chemical indicators in No.1 and No.2 rapeseed oil samples

油品代号 Oil code	酸值 Acid value mg/g	磷含量 Phosphorus content mg/kg	色泽 Color and lustre (R)	过氧化值 Peroxide value meq/kg	生育酚含量 Tocopherol content mg/kg	甾醇含量 Sterol content mg/kg	反式酸含量 Trans acid content %
1	0.04	0.47	0.23	1.34	496.50	3 711.20	3.24
2	0.02	0.31	0.15	1.30	512.10	3 624.80	1.40

2.2 菜籽油中主要的特征风味成分

2.2.1 1号菜籽油中的主要风味成分。1号油中的主要风味成分15种(图4,表2),醇类占5.95%,酮类占5.39%,烯炔类占2.17%,醛类占27.91%,硫苷降解产物占47.17%,杂环类占11.40%。

2.2.2 2号菜籽油中的主要风味成分。2号油中的主要风味成分20种(图5,表3),醇类占1.14%,烷烃类占1.89%,

醛类占14.05%,烯炔类占5.07%,酮类占3.53%,硫苷降解产物占63.88%,杂环类占10.44%。

2.2.3 1号菜籽油和2号菜籽油主要风味成分分析。表4表明,冷冻凝香工艺压榨的菜籽油(2号)比传统工艺压榨的菜籽油(1号)检测到的风味成分多5种。1号菜籽油经过高温生成的醇、醛、酮类以及杂环类成分相对含量高4.81、13.86、1.86和0.96百分点。2号菜籽油经过冷冻凝香工艺

后,硫苷降解产物相对含量高 16.70 百分点,增加了 1.89% 的烷类。冷冻凝香工艺提高了硫苷降解产物的比例,降低了氧化性挥发物醇、醛、酮类以及杂环类物质的比例。表明冷冻凝香技术能较好地保留菜籽油的特殊香味成分。

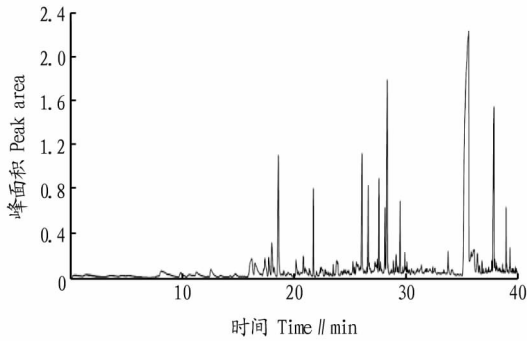


图 4 传统工艺压榨菜籽油(1号)的主要挥发性风味成分
Fig.4 The main volatile flavor components in the squeezing rapeseed oil of traditional process (No.1)

表 2 1号菜籽油中的主要挥发性风味成分

Table 2 Percentage of the main volatile flavor components in the squeezing rapeseed oil of traditional process (No.1)

化合物类型 Compound type	化合物名称 Compound name	相对含量 Relative contents//%
醇 Alcohols	2-环己烯醇	0.82
	0,0-二叔戊酰基-1,5-戊二醇	5.13
醛 Aldehydes	反 2-反 4-庚二烯醛	13.86
	壬醛	1.36
	反式-2,4-癸二烯醛	12.69
酮 Ketones	3-十二酮	3.89
	2-环己烯-1-酮	1.50
	2-甲基-1,6-庚二烯	2.17
硫苷降解产物 Glucosinolate degradation products	1-丁烯基-异硫氰酸酯	28.63
	5-甲硫基-丁基腈	1.05
	2-苯基乙基异硫氰酸酯	7.13
	3-甲硫基-乙基腈	10.37
杂环类成分 Heterocyclic compounds	[1,2-c]氧氮杂环-3-巯基-四羟基吡咯	0.69
	2-咪唑烷酮	0.41
	2-乙酰基噻唑	10.30

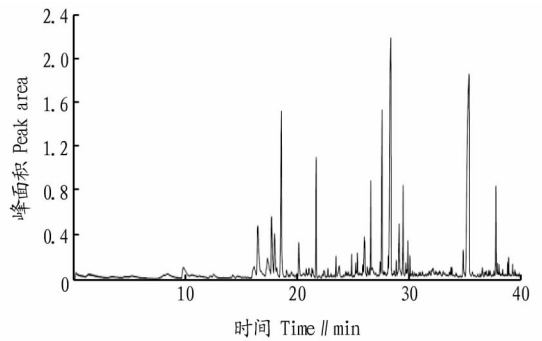


图 5 冷冻凝香工艺压榨菜籽油(2号)的主要挥发性风味成分
Fig.5 Percentage of the main volatile flavor components in the squeezing rapeseed oil of frozen condensing the aroma process (No.2)

表 3 2号菜籽油中的主要挥发性风味成分

Table 3 Percentage of the main volatile flavor components in the squeezing rapeseed oil of traditional process (No.2)

化合物类型 Compound type	化合物名称 Compound name	相对含量 Relative contents//%	
醇 Alcohol	2-环己烯醇	1.14	
	烷 Alkyl	1.89	
	醛 Aldehydes	2-庚烯醛	1.15
		反 2-反 4-庚二烯醛	2.43
		反-2-辛烯醛	1.27
		反式-2,4-癸二烯醛	5.48
		壬醛	1.45
2-十一烯醛	2.27		
酮 Ketones	3-十二酮	1.89	
	2-环己烯-1-酮	1.64	
烯 Alkenes	4-炔氯代庚烷-2-壬烯	2.46	
	2,4-辛二烯	2.61	
	1-丁烯基-异硫氰酸酯	31.42	
硫苷降解产物 Glucosinolate degradation products	丁基异硫氰酸酯	5.96	
	2-苯基乙基异硫氰酸酯	7.91	
	3-甲硫基-乙基腈	9.62	
	苯基丙腈	8.01	
杂环类成分 Heterocyclic compounds	1H-咪唑-3-乙腈	0.96	
	3,6-二氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-2H 吡喃	8.47	
	1-异丙基-2-呋喃乙醛	1.97	

表 4 1号菜籽油和 2号菜籽油风味成分比较

Table 4 Comparison of the main volatile flavor components in rapeseed oil (No.1) and rapeseed oil (No.2)

油品代号 Oil code	醇 Alcohols		醛 Aldehydes		酮类 Phenyl compounds		烯 Alkenes	
	种类 Kinds	相对含量 Relative contents//%	种类 Kinds	相对含量 Relative contents//%	种类 Kinds	相对含量 Relative contents//%	种类 Kinds	相对含量 Relative contents//%
1号菜籽油 No.1 rapeseed oil	2	5.95	3	27.91	2	5.39	1	2.17
2号菜籽油 No.2 rapeseed oil	1	1.14	6	14.05	2	3.53	2	5.07
油品代号 Oil code	硫苷降解产物 Glucosinolate degradation products		杂环类 Heterocyclic compounds		烷类 Phenyl compounds			
	种类 Kinds	相对含量 Relative contents//%	种类 Kinds	相对含量 Relative contents//%	种类 Kinds	相对含量 Relative contents//%	种类 Kinds	相对含量 Relative contents//%
1号菜籽油 No.1 rapeseed oil	4	47.17	3	11.40	0	—		
2号菜籽油 No.2 rapeseed oil	6	63.88	2	10.44	1	1.89		

(*Staphylococcus*)、乳杆菌属(*Lactobacillales bacterium*)、芽孢杆菌属(*Bacillus*),与 15 °C 条件下的变化趋势相似,新鲜度进入第 1 个显著下降期,但时间提前 12 h,且 TVB-N 含量上升幅度比 15 °C 条件下更显著(图 1, $P < 0.5$)。这是由于温度相对较高,适宜微生物生长繁殖,较早进入对数生长期

且生长繁殖数量较高;处理 36 h 后主要含有葡萄球菌属(*Staphylococcus*)、乳杆菌属(*Lactobacillales bacterium*)、芽孢杆菌属(*Bacillus*)、丛毛单胞菌属(*Comamonassp*),此时进入烧鹅新鲜度的第 2 个显著下降期(图 1),检出丛毛单胞菌属。

表 4 不同条件下广式烧鹅中优势菌的分析结果

Table 4 Analysis on dominant bacteria of the Cantonese Roasted Goose in different temperature and time

初始样品 Initial sample(0 h)	15 °C		30 °C	
	24 h	48 h	12 h	36 h
格氏乳球菌 <i>Lactococcus garvieae</i>	葡萄球菌属	葡萄球菌属	葡萄球菌属	葡萄球菌属
芽孢杆菌属 <i>Bacillus</i>	乳酸片球菌	乳酸片球菌	乳杆菌属	乳杆菌属
	芽孢杆菌属	芽孢杆菌属	芽孢杆菌属	芽孢杆菌属
				丛毛单胞菌属

3 结论

广式烧鹅 15 °C 条件下放置 24 ~ 48 h、30 °C 放置 12 ~ 36 h,TVB-N 含量显著升高(图 1),新鲜度急剧下降,失去营养价值并伴有食物中毒的风险,不建议继续食用。

引起广式烧鹅新鲜度变化的主要微生物种群为葡萄球菌属(*Staphylococcus*)、乳酸片球菌属(*Pediococcus acidilactici*)、芽孢杆菌属(*Bacillus*)、丛毛单胞菌属(*Comamonassp*),其中影响较大种属为葡萄球菌属(*Staphylococcus*)、芽孢杆菌属(*Bacillus*)、乳酸片球菌属(*Pediococcus acidilactici*)。

该研究探讨了广式烧鹅在保藏过程中新鲜度变化的规律,并分析了新鲜度急剧变化条件下的优势腐败微生物,这将有利于准确预测广式烧鹅的货架期,同时也将为广式烧鹅的包装或保藏提供更具有针对性的依据。

(上接第 67 页)

3 结论

传统工艺压榨的菜籽油(1号)和冷冻凝香工艺压榨的菜籽油(2号)经过精滤后,2号菜籽油比1号菜籽油酸值、色泽、过氧化值、植物甾醇含量均降低。采用膨化工艺后,2号菜籽油的磷含量也明显降低(0.16 mg/kg)。通过低温冷凝工艺2号菜籽油相对于1号菜籽油的生育酚含量提高了。同时,2号菜籽油反式酸的含量低了1.84百分点。传统工艺制备菜籽油的温度较高,对生育酚、植物甾醇、反式酸的影响很大。

通过 GC-MS 的分析比较,传统工艺压榨的菜籽油(1号)中油脂氧化产物醇、醛、酮等成分和高温高湿(蒸炒、压榨)中产生的杂环类等相对含量略微高于冷冻凝香工艺压榨的菜籽油(2号)。硫苷降解产物是菜籽油具有独特辛辣味的重要原因,采用炒籽和膨化相结合,可以促使硫苷降解产物的生成,提高了菜籽油特殊香气。冷冻凝香技术,使得压榨毛油无需经过水化脱胶、碱炼脱酸和白土脱色等常规精炼过程,保留了烘炒风味和生育酚等微量营养成分。

参考文献

[1] 李娜,杨涛. 我国油菜籽产业发展现状及趋势展望[J]. 农业展望,

参考文献

- [1] 陈锐. 中国成世界第一产鹅大国[J]. 中国禽业导刊,2010(17):56.
- [2] 杨勇,杨庆余,林巍,等. 近红外光谱技术快速测定鹅肉嫩度[J]. 食品科学,2014,35(8):259-262.
- [3] 邵金良,杨芳,杜丽娟,等. 肉与肉制品中挥发性盐基氮测定方法的改进[J]. 肉类研究,2009(10):58-60.
- [4] 王丽,刘兆丰,励建荣. 近红外光谱技术快速检测猪肉新鲜度指标的方法研究[J]. 中国食品学报,2012,12(6):159-165.
- [5] CHEN Q S, CAI J R, WAN X M, et al. Application of linear/non-linear classification algorithms in discrimination of pork storage time using Fourier transform near infrared (FT-NIR) spectroscopy[J]. LWT - Food science and technology, 2011, 44(10):2053-2058.
- [6] MUYZER G, SMALLA K. Application of denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) and temperature gradient gel electrophoresis (TGGE) in microbial ecology. Antonie van leeuwenhoek, 1998, 73(1):127-141.
- [7] 上海市食品卫生监督检验所. 肉与肉制品卫生标准的测定方法:GB/T 5009.44—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [8] 谢科,余晓峰,郑海松,等. 传统分离培养结合 PCR-DGGE 技术分析广式腊肠中优势菌[J]. 食品科学, 2013, 34(4):157-160.
- [9] 2009, 5(2):19-21.
- [2] LUNA G, MORALES M T, APARICIO R. Characterisation of 39 varietal virgin olive oils by their volatile compositions [J]. Food Chem, 2006, 98(2):243-252.
- [3] SHIMODA M, SHIRATSUCHI H, NAKADA Y, et al. Identification and sensory characterization of volatile flavor compounds in sesame seed oil [J]. J Agric Food Chem, 1996, 44(12):3909-3912.
- [4] KIRITSAKIS A K. Flavor components of olive oil: A review [J]. J Am Oil Chem Soc, 1998, 75(6):673-681.
- [5] 李源栋,李先毅,段焰青,等. GC/MS 法结合保留指数分析香叶油香味成分[J]. 食品与机械, 2016, 32(8):25-28.
- [6] SCHIRACK A V, DRAKE M A, SANDERS T H, et al. Characterization of aroma-active compounds in microwave blanched peanuts [J]. Food chemistry and toxicology, 2006, 44(9):512-520.
- [7] 张俊杰,陈洪涛,王瑞,等. 大豆油脱臭馏出物中 α 、 β 、 γ 、 δ -生育酚 4 种异构体的 HPLC 测定[J]. 中国油脂, 2004, 29(5):39-41.
- [8] 彭浩,陈文强,邓百万. 气相色谱法测定食用菜籽油中植物甾醇的组成及含量[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(19):4830-4831.
- [9] 宋志华. 反式酸气相色谱分析方法的研究及应用[D]. 无锡:江南大学, 2007.
- [10] 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.
- [11] MICHA R, MOZAFFARIAN D. Trans fatty acids: Effects on cardiometabolic health and implications for policy [J]. Prostaglandins, Leukot Essent Fatty Acids, 2008, 79(3/4/5):147-152.
- [12] 陆介安. 色拉油磷含量对其品质的影响[J]. 中国油脂, 2004, 29(2):19-20.
- [13] 王茜茜,袁建,王立峰,等. 3 种天然抗氧化剂对菜籽油储藏稳定性影响的研究[J]. 油脂安全, 2013, 38(1):60-63.