

基于气相色谱-离子迁移法解析山桐子油挥发性风味物质成分及精炼过程中变化规律

王金华, 刘雯玄, 陈佳妮, 平洪睿, 冯红霞, 刘宇, 陈泽雨,
常云鹤, 葛永辉, 马立志*

(贵阳学院食品与制药工程学院, 贵阳 550025)

摘要: **目的** 探究精炼过程中山桐子油挥发性风味物质成分的变化规律。**方法** 采用气相色谱-离子迁移法 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 获取不同处理山桐子油样品挥发性化合物指纹图谱, 利用多元统计法分析不同处理下山桐子油中的挥发性风味物质差异。**结果** 山桐子油中共检测出 107 种挥发性化合物, 鉴定出 95 种, 其中酸类物质 6 种、醇类物质 20 种、醛类物质 30 种, 酯类物质 10 种, 酮类物质 16 种、其他类物质 13 种。**结论** 精炼工艺可以有效去除山桐子毛油中刺激性异味, 提高令人愉悦的风味物质含量, 因此经过精炼后的山桐子油具有微甜的果香风味。但由于关键挥发性化合物种类较少、含量不高, 精炼后山桐子油的风味整体偏淡。

关键词: 山桐子油; 挥发性风味物质; 气相离子迁移谱法; 油脂精炼

Analysis of volatile flavor components of oil of *Idesia polycarpa* and their changes during refining process based on gas chromatography-ion mobility spectrometry technique

WANG Jin-Hua, LIU Wen-Xuan, CHEN Jia-Ni, PING Hong-Rui, FENG Hong-Xia,
LIU Yu, CHEN Ze-Yu, CHANG Yun-He, GE Yong-Hui, MA Li-Zhi*

(Food and Pharmaceutical Engineering Institute, Guiyang University, Guiyang 550025, China)

ABSTRACT: Objective To explore the change rule of volatile flavor substance components of oil of *Idesia polycarpa* during the refining process. **Methods** The fingerprints of volatile compounds were obtained by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS), and the differences of volatile flavor substances in *Idesia polycarpa* under different treatments were analyzed by multivariate statistical method. **Results** A total of 107 volatile substances were detected in oil of *Idesia polycarpa*, and 95 kinds of volatile substances were identified, including 6 kinds of acids, 20 kinds of alcohols, 30 kinds of aldehydes, 10 kinds of esters, 16 kinds of ketones, and 13 kinds of other substances. **Conclusion** The refining process can effectively remove the irritating odor and increase the content of pleasant flavor substances in *Idesia polycarpa* gross oil, so the refined *Idesia polycarpa* oil has a slightly sweet and fruity flavor. However, due to the small variety and low content of key volatile compounds, the overall flavor of refined *Idesia polycarpa* oil is light.

基金项目: 贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2023]一般 030)、[GYU-ZRD (2018)-009]

Fund: Supported by the Guizhou Provincial Science and Technology Support Plan Project (General 030 of Qiankehe Support [2023]), [GYU-ZRD (2018)-009]

*通信作者: 马立志, 硕士, 教授, 主要研究方向为果蔬精深加工、食品营养与安全。E-mail: 418829419@qq.com

*Corresponding author: MA Li-Zhi, Master, Professor, Food and Pharmaceutical Engineering Institute, Guiyang University, Guiyang College, Nanming District, Guiyang 550025, China. E-mail: 418829419@qq.com

KEY WORDS: oil of *Idesia polycarpa*; volatile flavor compounds; gas chromatography-ion mobility spectrometry; oil refining

0 引言

气相色谱-离子迁移法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)^[1]是近年来出现的一种新的气相分离和检测技术,具有高效的分离性能和响应速度快、高灵敏度的优势,适合于一些小分子且含量低的挥发性有机化合物的检测^[2],目前已成功应用于食品分类和掺假、食品风味分析等多个生命化学领域^[3-4]。

毛叶山桐子(*Idesia polycarpa* var. *vestita* Diles)是大风子科山桐子属山桐子的变种,又称水冬瓜、油葡萄、椅桐等,为落叶乔木、木材两用树种,其植株适应性强,速生,挂果快,产量高^[5-6]。主要产于我国云贵川平原、陕西南部、甘肃南部、湖北、湖南、江西、浙江、福建和台湾地区^[7-8],在日本、朝鲜与俄罗斯远东地区也有一定分布^[9],目前在贵州有大面积种植,预计到2030年,种植面积将达500万亩。该树的果实含油率为36.71%^[10],其油脂中不仅富含亚油酸^[11-12],还含有大量的天然活性成分,主要成分是甾醇和生育酚的同系物,其中维生素E含量高达1%以上^[13], β -谷甾醇的含量高达0.21%^[14],是一种优质的高档木本食用油^[15],也可应用于工业用油^[16]、保健品^[17]、化妆品^[18]等行业。2020年9月27日,国家卫生健康委员会将山桐子油纳入普通食品管理^[19]。但山桐子毛油有色泽深、苦涩味重、异味明显等问题,不适合直接食用,需对其进行精炼,使之达到可食用的标准^[20]。笔者团队发现目前关于山桐子油特征风味的报道较少,因此,本研究通过GC-IMS技术解析山桐子油挥发性化合物成分及其在脱胶、脱酸、脱臭等关键精炼加工过程中的变化规律,评价精炼工艺对山桐子油综合品质的影响,以期如山桐子油的后续精炼加工及产业化应用提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

山桐子鲜果,于2021年10月采于贵州省仁怀市新华丰公司山桐子种植基地,热风干燥后真空包装,常温贮存,2022年7月榨油;蒸馏水,购于娃哈哈食品有限公司。

氢氧化钠(分析纯,成都市科隆化学品有限公司);柠檬酸(食品级,成都金山化学试剂有限公司);乙二胺四乙酸二钠、十二烷基硫酸钠(分析纯,重庆川江化学试剂有限公司);2-辛醇(分析纯,上海Sigma-Aldrich公司)。

1.2 仪器与设备

FlavourSpec®风味分析仪(德国G.A.S公司);202-1AB型烘箱(天津市泰斯特仪器有限公司);TDZ5-WS高速离心机

(湖南平凡科技有限公司);CZR309型螺旋式压榨机(广州德海威工业设备有限公司);SHB-III型循环水式真空泵(上海叶拓科技有限公司);DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);ZNCL-TS型数显恒温磁力搅拌器调温加热套(上海邦西仪器设备有限公司);FS-SE-54-CB-1色谱柱(30 m×0.53 mm, 1 μ m)(美国RESTEK公司);N-1300型旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

山桐子毛油(1号样)的制备:将新鲜的山桐子果样品烘干至含水量为5%~9%,采用螺旋式压榨机榨取山桐子油,将压榨得到的山桐子油经过抽滤至可顺滑流下,便得到山桐子毛油。

脱酸处理(2号样):称取一定量山桐子脱胶油,加入0.1 g/mL的NaOH溶液2 mL,再加入油重为0.2%的超微量,于45°C水浴锅搅拌20 min,然后以4000 r/min离心20 min,收集上层油样,加入添加量为20% 60°C的蒸馏水搅拌5 min后,以4000 r/min离心10 min,重复上述水洗过程,直至下水层pH呈中性,上层即为山桐子脱酸油。

脱胶处理(3号样):称取25 g山桐子油,将油温加热至60°C,加入0.4 mL 0.12 g/mL柠檬酸溶液^[21],混匀后加入4% 60°C蒸馏水,搅拌均匀,再加入0.04 mol/L乙二胺四乙酸二钠、0.03 mol/L十二烷基硫酸钠各2 mL,反应15 min,反应结束后5000 r/min离心20 min,取上层油液便得到脱胶油。

脱臭处理(4号样):称取250 g脱胶油于500 mL三口烧瓶,将装油的三口烧瓶放入组装的脱臭装置中,连接蒸汽发生器和真空泵,启动真空泵并控制整个系统的绝对压力在100 Pa以下,打开加热装置,将油温加热至220°C,输入蒸汽,将蒸馏流量开启到最大程度且恒定,待油脂脱臭设定时间后,关闭加热装置和真空泵,油脂冷却至室温,取出油脂,即得脱臭油。

1.3.2 GC-IMS 样品处理

随机称取1 g样品,置于20 mL顶空瓶中,加入内标100 mg/L 2-辛醇50 μ L,80°C孵育20 min后进样,共3个样品,3次平行。

1.3.3 GC-IMS 测定条件

分析时间:60 min;色谱柱类型:FS-SE-54-CB-1(30 m×0.53 mm, 1 μ m);柱温:60°C;载气/漂移气:N₂;IMS温度:45°C;采用自动顶空进样,进样体积为500 μ L;孵育时间:20 min;孵育温度:80°C;进样针温度:85°C;孵化转速:500 r/min;离子源为氩源(6.5 keV);正离子模式;漂移管长度:9.8 cm;管内线性电压:500 V/cm;漂移气流速:

150 mL/min(高纯氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$); 漂移管温度: 45°C。

1.3.4 理论碱量计算

通过测定油脂的酸价计算理论碱量用量, 如公式(1):

$$\text{理论碱量} = 7.14 \times 10^{-4} \times m \times X_0 \quad (1)$$

式中, 7.14×10^{-4} 为换算系数; m 为脱胶油的质量, g; X_0 为脱胶油的酸价, mg/g。

1.3.5 定性分析

利用检测仪器所配套的分析软件 VOCal 查看分析谱图以及数据的定性定量, 应用软件内置的美国国家标准技术研究所数据库(National Institute of Standards and Technology, NIST)数据库和 GC-IMS 数据库, 根据挥发性化合物气相色谱保留时间和离子迁移时间对物质进行匹配定性分析。

1.3.6 定量分析

采用内标和化合物峰面积进行半定量分析^[22], 计算方法如公式(2)所示:

$$C_i = \frac{C_{is} \times V_{is}}{M_i} \times \frac{A_i}{A_{is}} \quad (2)$$

式中, C_i 为化合物浓度, $\mu\text{g/g}$; C_{is} 为内标质量浓度, $\mu\text{g}/\mu\text{L}$; V_{is} 为内标体积, μL ; A_i 为化合物的色谱峰面积; A_{is} 为内标物的色谱峰面积; M_i 为样品质量, g。

1.3.7 香气活性值的计算

查阅挥发性化合物在水中的识别阈值(T), 根据风味物质的化合物浓度(C)与阈值之比计算香气活性值^[23-25](odor activity value, OAV), 如公式(3)所示:

$$\text{OAV} = \frac{C}{T} \quad (3)$$

式中, C 为化合物浓度, $\mu\text{g/g}$; T 为识别阈值, $\mu\text{g/g}$ 。

1.4 数据处理

利用 Reporter 插件、GalleryPlot 插件、Dynamic PCA 插件, 从不同角度对样品进行分析; 采用 Origin 2020 软件中的 Heat map with dendrogram 插件绘图。

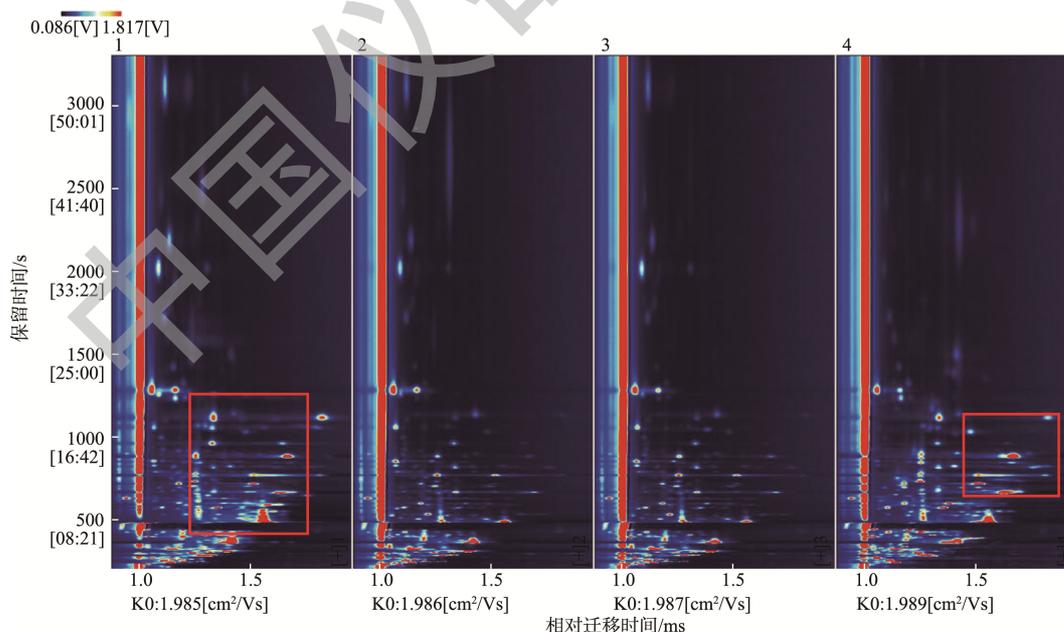
2 结果与分析

2.1 山桐子油精炼过程中挥发性化合物分析

根据保留时间、迁移时间和峰强度, 通过风味仪自带插件程序 Reporter 生成不同处理山桐子油中挥发性化合物的 GC-IMS 谱图。如图 1 所示, 纵坐标与横坐标分别代表气相色谱的保留时间(s)与离子相对迁移时间(ms), 红色竖线为 RIP 峰, RIP 峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物, 颜色越深表示浓度越大。1 为山桐子毛油, 2 是脱酸处理样品, 3 是脱胶处理样品, 4 是脱臭处理样品, 如图 1 所示, 4 种样品中的挥发性化合物均得到了很好的分离, 其中山桐子毛油与山桐子脱臭油样品红色斑点更多, 表明其挥发性化合物种类更加丰富; 山桐子脱胶油与山桐子脱酸油样品挥发性化合物的分布与组成相似, 但在含量上的差异较为明显。可得出不同处理山桐子油中挥发性化合物的信号强度有明显差异。

2.2 不同处理山桐子油中挥发性化合物的定性分析

山桐子油中各挥发性化合物信号峰位置点如图 2 所示, 在山桐子毛油及不同处理的油样中共检出 107 种挥发性化合物, 根据应用软件当前内置的 NIST 数据库和 GC-IMS 数据库, 鉴定出 95 种化合物, 查阅文献获知各种挥发性化合物的呈味特征。具体结果如表 1 所示。



注: 样品 1~4 分别代表山桐子毛油、山桐子脱酸油、山桐子脱胶油、山桐子脱臭油。

图 1 不同处理山桐子油中挥发性化合物 GC-IMS 谱图(俯视图)

Fig.1 GC-IMS spectra of volatile compounds in oil of *Idesia polycarpa* with different treatments (top view)

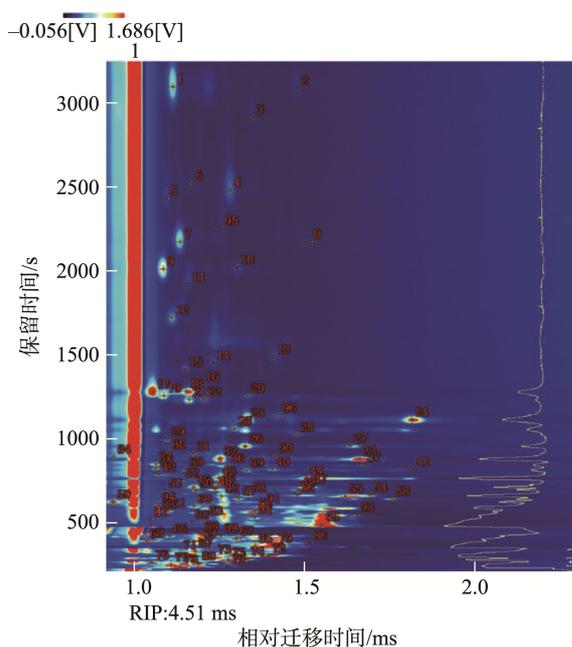


图 2 山桐子油中挥发性化合物信号峰位置点

Fig.2 Signal peak locations of volatile compounds in oil of *Idesia polycarpa*

为了更直观比较不同精炼阶段山桐子油挥发性化合物的变化规律及相对含量差异, 利用系统 GalleryPlot 插件绘制挥发性化合物指纹谱图。如图 3 所示, 每一行代表一个样品中选取的全部信号峰, 每一列代表同一挥发性有机物在不同处理下山桐子样品中的信号峰, 颜色深浅反映挥发性化合物含量差异。

通过分析图 3 发现, 山桐子毛油中的特异性挥发有机物种类最多, 其中 3-甲基丁酸、丁酸、2-甲基丙酸、丙酸、乙酸、愈创木酚、香茅醇、3-甲硫基-1-丙醇、芳樟醇、1-辛烯-3-醇、1-己醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丁醇、Z-2-戊烯-1-醇、3-羟基己酸乙酯、3-甲基丁酸甲酯、乙酸戊酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、二氢-2(3H)-呋喃酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、环己酮、1-戊烯-3-酮、2-乙酰基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、3-乙基吡啶、2-甲基吡嗪、苯甲醛、糠醛、2,4-庚二烯醛、E-2-辛烯醛、Z-2-戊烯醛、己醛、戊醛、2-甲基丙醛、苯乙醛、二甲基三硫醚等物质的含量较高。并且 3-甲基丁酸、丁酸、2-甲基丙酸、丙酸、乙酸等物质呈现为刺激性酸败味、腐臭味等令人不愉快的气味; 1-戊醇、3-甲基-1-丁醇的气味特征是辛辣、令人厌恶的味道; 己醛、戊醛、二甲基三硫醚等物质具有刺激性气味, 这些物质是山桐子毛油中不良风味的主要来源。

表 1 不同处理山桐子油中挥发性化合物定性分析及呈味特征

Table 1 Qualitative analysis and taste characteristics of volatile compounds in oil of *Idesia polycarpa* with different treatments

检出序号	英文名称	中文名称	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	呈味特征 ^[26]
1	guaiacol	愈创木酚	1909.3	3089.76	1.11957	高浓度时有酚气味, 低浓度时有特殊香味及甜味
2	3-methylbutanoic acid	3-甲基丁酸	1908.2	3082.28	1.48419	刺激性酸败味
3	citronellol	香茅醇	1881.1	2906.48	1.35550	苦味
4	ethyl 3-hydroxyhexanoate	3-羟基己酸乙酯	1807.3	2476.32	1.28725	呈水果香气
5	3-(methylthio)-1-propanol	3-甲硫基-1-丙醇	1797.5	2423.95	1.10007	浓度低时有强烈的肉香气味, 高浓度时有肉臭气味
6	butanoic acid	丁酸	1814.9	2517.47	1.17416	有难闻的酸臭味
7	2-acetylpyrazine-M	2-乙酰基吡嗪(单体)	1745.6	2165.86	1.14101	坚果、爆米花、肉类的
8	2-acetylpyrazine-D	2-乙酰基吡嗪(二聚体)	1745.6	2165.86	1.52123	特殊气味
9	dihydro-2(3H)-furanone-M	二氢-2(3H)-呋喃酮(单体)	1710.1	2005.02	1.09032	-
10	dihydro-2(3H)-furanone-D	二氢-2(3H)-呋喃酮(二聚体)	1711.8	2012.50	1.30675	-
11	2-methylpropanoic acid	2-甲基丙酸	1688.0	1911.51	1.16441	酸味、腐臭味
12	propanoic acid	丙酸	1638.6	1717.00	1.11567	刺激性气味
13	(E)-2-nonenal	E-2-壬烯醛	1570.6	1481.55	1.41386	纸板味, 老化啤酒中常闻到的味道
14	linalool	芳樟醇	1559.3	1445.67	1.23561	有铃兰香味
15	benzaldehyde	苯甲醛	1547.7	1409.78	1.15505	苦杏仁气味
16	(E,E)-2,4-heptadienal	E,E-2,4-庚二烯醛	1517.8	1321.11	1.20476	-
17	acetic acid-M	乙酸(单体)	1502.1	1276.78	1.06078	醋味
18	acetic acid-D	乙酸(二聚体)	1503.6	1281.00	1.15848	
19	furfural-M	糠醛(单体)	1492.8	1251.44	1.09335	杏仁气味
20	furfural-D	糠醛(二聚体)	1493.6	1253.55	1.33673	
21	1-octen-3-ol	1-辛烯-3-醇	1485.8	1232.44	1.16705	泥土味、蘑菇味
22	2,4-heptadienal	2,4-庚二烯醛	1485.0	1230.33	1.20990	有青香、醛香、鸡肉香气
23	(E)-2-octenal-M	E-2-辛烯醛(单体)	1436.7	1107.98	1.33704	脂肪、肉类气味、并有黄瓜、
24	(E)-2-octenal-D	E-2-辛烯醛(二聚体)	1437.3	1109.32	1.82187	鸡肉气味

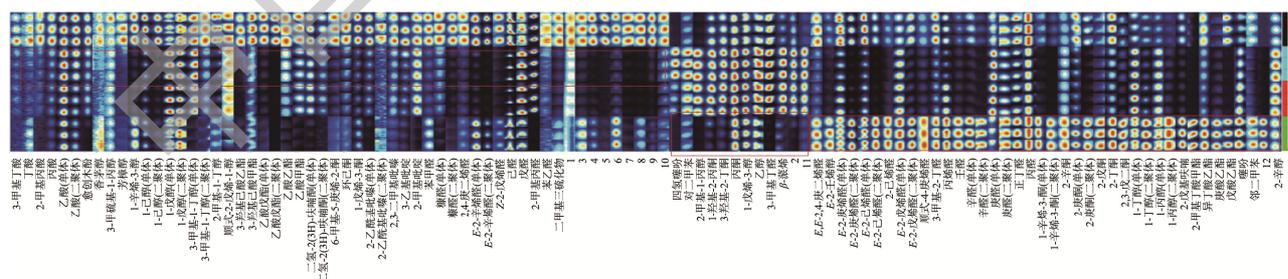
表1(续)

检出序号	英文名称	中文名称	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	呈味特征 ^[26]
25	nonanal	壬醛	1400.2	1023.55	1.48376	脂肪、柑橘的气味
26	1-hexanol-M	1-己醇(单体)	1367.7	953.87	1.33225	新鲜、青草味
27	1-hexanol-D	1-己醇(二聚体)	1369.0	956.55	1.64006	
28	dimethyl trisulfide	二甲基三硫化物	1415.1	1057.05	1.30035	呈强烈逸发性冷的薄荷气 味和浓烈辛香气, 类似 新鲜洋葱气息
29	3-ethylpyridine	3-乙基吡啶	1386.1	992.73	1.10259	有菸草香味
30	2,3-dimethylpyrazine	2,3-二甲基吡嗪	1350.6	919.03	1.10738	坚果的香味
31	6-methyl-5-hepten-2-one	6-甲基-5-庚烯-2-酮	1344.5	906.97	1.17755	水果、柠檬味
32	(E)-2-heptenal-M	E-2-庚烯醛(单体)	1330.0	878.83	1.25729	脂肪气味、金属味、香皂 味
33	(E)-2-heptenal-D	E-2-庚烯醛(二聚体)	1330.7	880.17	1.66717	
34	1-hydroxy-2-propanone	1-羟基-2-丙酮	1313.5	848.00	1.0691	有香味
35	3-hydroxy-2-butanone	3-羟基-2-丁酮	1298.7	821.20	1.0691	令人愉快的奶油气味
36	1-octen-3-one-M	1-辛烯-3-酮(单体)	1308.4	838.62	1.27962	有强烈的土壤香、蘑菇和 金属香味
37	1-octen-3-one-D	1-辛烯-3-酮(二聚体)	1309.1	839.96	1.67993	有强烈的土壤香、蘑菇和 金属香味
38	cyclohexanone	环己酮	1293.3	811.82	1.15841	泥土气息, 带有薄荷味
39	2-octanone	2-辛酮	1291.5	808.73	1.33555	油脂味
40	octanal-M	辛醛(单体)	1295.3	815.10	1.41113	柑橘、清新味
41	octanal-D	辛醛(二聚体)	1295.9	816.17	1.82607	柑橘、清新味
42	2-methylpyrazine	2-甲基吡嗪	1276.0	783.24	1.07620	刺激气味, 稀释至一定浓 度呈巧克力香味
43	1-pentanol-M	1-戊醇(单体)	1263.4	763.05	1.25404	略有难闻气味
44	1-pentanol-D	1-戊醇(二聚体)	1263.4	763.05	1.51042	略有难闻气味
45	2-pentylfuran	2-戊基呋喃	1239.3	725.87	1.25256	豆香、果香、蔬菜香气味
46	(E)-2-hexenal-M	E-2-己烯醛(单体)	1230.0	712.06	1.17994	绿叶清香和果香
47	(E)-2-hexenal-D	E-2-己烯醛(二聚体)	1230.8	713.13	1.52227	绿叶清香和果香
48	3-methyl-1-butanol-M	3-甲基-1-丁醇(单体)	1220.6	698.25	1.24367	有特殊不愉快气味, 有辛 辣而令人厌恶味
49	3-methyl-1-butanol-D	3-甲基-1-丁醇(二聚体)	1219.8	697.19	1.48819	有特殊不愉快气味, 有辛 辣而令人厌恶味
50	2-hexenal	2-己烯醛	1214.7	689.76	1.18735	绿叶香味
51	3-methyl-2-butanal	3-甲基-2-丁醛	1213.2	687.63	1.09547	-
52	cis-4-heptenal	顺式-4-庚烯醛	1254.6	749.24	1.14437	-
53	heptanal-M	庚醛(单体)	1196.5	664.26	1.34147	新鲜草本植物的甜味
54	heptanal-D	庚醛(二聚体)	1195.7	663.20	1.69862	新鲜草本植物的甜味
55	2-heptanone-D	2-庚酮(二聚体)	1191.4	656.83	1.62601	类似梨的水果香味
56	2-methyl-1-butanol	2-甲基-1-丁醇	1196.5	664.26	1.48522	特殊气味
57	pentyl acetate-M	乙酸戊酯(单体)	1184.5	641.95	1.31332	青香蕉香、香蕉香、梨和 苹果香
58	pentyl acetate-D	乙酸戊酯(二聚体)	1184.8	642.59	1.76433	青香蕉香、香蕉香、梨和 苹果香
59	1-penten-3-ol	1-戊烯-3-醇	1175.4	622.91	0.94341	-
60	1-butanol-M	1-丁醇(单体)	1162.6	596.97	1.18075	-
61	(E)-2-pentenal-M	E-2-戊烯醛(单体)	1147.3	567.45	1.10536	新鲜青草味
62	(E)-2-pentenal-D	E-2-戊烯醛(二聚体)	1148.3	569.24	1.36085	新鲜青草味
63	beta-pinene	β -蒎烯	1125.2	527.20	1.21566	松木、木屑味
64	(Z)-2-pentenal	Z-2-戊烯醛	1125.7	528.10	1.35806	果香、甜味
65	hexanal	己醛	1101.8	487.85	1.55771	刺激性气味
66	1-propanol-M	1-丙醇(单体)	1052.5	420.76	1.11095	-
67	1-penten-3-one	1-戊烯-3-酮	1038.6	403.77	1.30640	强烈的特殊气味
68	thiophene	噻吩	1028.7	392.14	1.04114	-

表 1(续)

检出序号	英文名称	中文名称	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	呈味特征 ^[26]
69	methyl 3-methylbutanoate	3-甲基丁酸甲酯	1029.5	393.04	1.19611	-
70	pentanal	戊醛	998.1	358.15	1.41949	刺激性气味
71	ethanol	乙醇	947.1	318.80	1.13887	具有酒香的气味
72	3-methylbutanal	3-甲基丁醛	925.4	303.59	1.39995	苹果香味
73	2-butanone	2-丁酮	913.5	295.54	1.24079	甜香、奶油、焦糖、坚果的香味
74	ethyl acetate	乙酸乙酯	895.7	283.91	1.33712	酯香、果香气味
75	butanal	正丁醛	888.6	279.44	1.28267	窒息性醛味
76	acrolein	丙烯醛	865.3	265.13	1.05650	-
77	acetone	丙酮	835.9	248.14	1.11374	特殊的辛辣气味、芳香气味
78	propanal	丙醛	817.9	238.30	1.14027	刺激性气味
79	2-methylpropanal	2-甲基丙醛	826.2	242.77	1.27988	-
80	methyl acetate	乙酸甲酯	848.5	255.29	1.19332	清新、甜香
81	tetrahydrothiophene	四氢噻吩	1121.0	520.05	1.05371	强烈的不愉快气味
82	2-methyl-1-propanol	2-甲基-1-丙醇	1108.9	499.47	1.17517	醚味、酒味、果皮
83	p-xylene	对二甲苯	1144.5	562.09	1.07604	芳香味
84	cis-2-penten-1-ol	顺式-2-戊烯-1-醇	1335.5	889.45	0.94621	-
85	2-pentanone	2-戊酮	998.1	358.15	1.36085	橘皮、甜、水果
86	methyl 2-methylbutanoate	2-甲基丁酸甲酯	1020.1	382.30	1.52141	具有刺激性的水果香气,在低温下有甜的苹果味道
87	ethyl isobutyrate	异丁酸乙酯	965.4	332.21	1.18494	水果香味
88	2,3-pentanedione	2,3-戊二酮	1061.6	432.39	1.20309	甜香、奶油、焦糖、坚果的香味
89	1-propanol-D	1-丙醇(二聚体)	1053.2	421.66	1.25894	-
90	ethyl heptanoate	庚酸乙酯	1339.2	896.61	1.42089	水果及葡萄酒样香气、有焦糊香味
91	1-butanol-D	1-丁醇(二聚体)	1162.6	596.97	1.38319	-
92	2-heptanone-M	2-庚酮(单体)	1191.0	656.00	1.26173	类似梨的水果香味
93	ethyl pentanoate	戊酸乙酯	1136.2	546.88	1.65962	水果香味、酵母味
94	o-xylene	邻二甲苯	1168.0	607.70	1.07604	类苯; 特有的芳香
95	phenylacetaldehyde	苯乙醛	1763.1	2249.87	1.26119	类似风信子的气味、蜂蜜、花香

注: -表示未查到相关物质呈味特征。



注: 样品 1~4 分别代表山桐子毛油、山桐子脱酸油、山桐子脱胶油、山桐子脱臭油。

图 3 不同处理山桐子油 Gallery Plot 图(指纹图谱)

Fig.3 Gallery plot of oil of *Idesia polycarpa* with different treatments (fingerprint mapping)

脱胶处理和脱酸处理的山桐子油中对二甲苯、2-甲基-1-丙醇、1-羟基-2-丙酮等物质的含量较高,其余物质的含量明显低于山桐子毛油与山桐子脱臭油。分析其原因可能是因

为脱胶、脱酸处理过程中发生化学反应,生成上述物质,具体机制尚不明确,有待进一步研究。这些物质能够赋予山桐子油芳香气味,因此脱胶、脱酸精炼工艺不仅可以脱去山桐

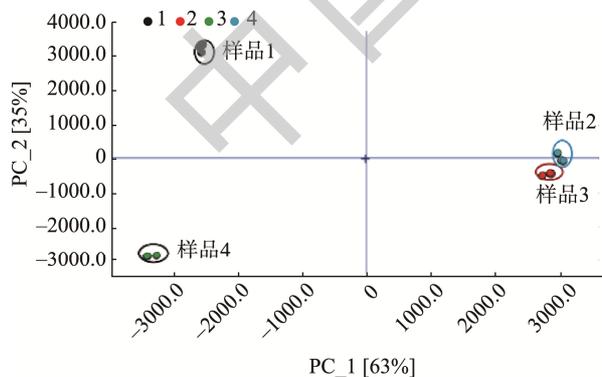
子油中的胶状物质和游离脂肪酸,同时可以去除油中的异味,增加山桐子油的愉悦风味,提高山桐子油的品质。

脱臭山桐子油中挥发性化合物种类与其他样品有显著差异,其中具有难闻、令人不愉快气味的化合物,如酸类物质、 β -萜烯、四氢噻吩等物质含量大幅降低。而赋予样品奶油味、清香味、果香味、油脂香味、坚果味等令人愉悦的风味特征的醛类、酮类、醇类、呋喃和酯类物质,如 *E*-2-己烯醛、2-己烯醛、*E*-2-戊烯醛、*Z*-4-庚烯醛、丙烯醛、壬醛、辛醛、1-辛烯-3-酮、2-庚酮、2-戊酮、2-丁酮、2,3-戊二酮、正丁醇、正丙醇、2-戊基呋喃、2-甲基丁酸甲酯、异丁酸乙酯、庚酸乙酯、噻吩、邻二甲苯等物质含量较高。由于山桐子油的脱臭工艺是在 220°C 条件下进行的,在此高温条件下,该工艺不仅能去除油样中剩余少量游离脂肪酸和带有臭味的油脂氧化产物,同时还促进生化反应的发生,生成了一些具有典型香味特征的物质,赋予了山桐子油良好的风味特征。

2.3 不同处理山桐子油中挥发性化合物的相似性分析

通过不同处理下山桐子油样品的主成分分析(principal component analysis, PCA)二维图(图 4),可看出主成分 1(PC1)和主成分 2(PC2)的贡献率分别为 63%和 35%,二者累计贡献率为 98%,说明这两个主成分可以呈现样品的香气特征信息。样品 2、3 分别在第一、四象限,距离 1、4 样品较远,说明样品 1、4 与 2、3 在 PC1 上差异性明显,样品 1、4 两个样品在 PC2 上差异明显;样品 2、3 距离较近,表明这两个样品的香气在主成分 1、2 上均无明显性差异。

对不同处理山桐子油中挥发性化合物进行“最近邻”指纹分析,如图 5,从图 5 中也可以看出,样品 1、4 与 2、3 有明显差异,样品 2、3 差异不大,与 PCA 分析结果一致。



注: 样品 1~4 分别代表山桐子毛油、山桐子脱酸油、山桐子脱胶油、山桐子脱臭油。

图 4 不同处理山桐子油中挥发性化合物的 PCA 分析图
Fig.4 PCA analysis of volatile components in oil of *Idesia polycarpa* with different treatments

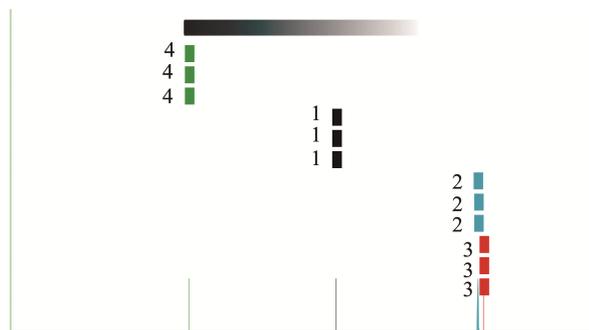


图 5 不同处理山桐子油中挥发性化合物的“最近邻”

指纹分析图

Fig.5 Fingerprint analysis of volatile components in oil of *Idesia polycarpa* with different treatments of “nearest neighbor”

2.4 不同处理山桐子油中挥发性化合物的定量分析

根据内标物 2-辛醇和挥发性化合物峰面积计算各挥发性化合物含量,结果见表 2。根据表 2 和图 6 可以看出,精炼过程中,山桐子油中挥发性风味物质种类没有变化,但含量出现明显差异。在经过脱胶、脱酸处理后,山桐子油中挥发性化合物含量显著降低,经过脱臭处理后,挥发性化合物含量又有所增加。由图 7 雷达图可以直观看出,脱胶、脱酸、脱臭等精炼处理工艺能显著去除具有刺激性异味的酸类、醛类物质,改善山桐子毛油风味。脱臭处理后,山桐子油风味物质浓度回升,特别是醛类、酯类、酮类,形成了山桐子精炼油的风味特征。

2.5 不同处理山桐子油中挥发性化合物的贡献度分析

对于不同处理山桐子油,检测出其挥发性化合物后需要进一步确定各成分对整体风味特征的贡献度大小。因此分别对 4 个山桐子油样中各挥发性化合物的 OAV 进行计算,结果如表 2 所示,在 4 个山桐子油样的 95 种挥发性化合物中,OAV>1 的关键挥发性化合物仅有 7 种。其中 3-甲基丁酸、丁酸、丙醛、1-辛烯-3-酮(单体)、2-戊基呋喃 5 类关键挥发性化合物存在于山桐子毛油中,前三者带有刺激性酸败味、酸臭味,是山桐子毛油异味的主要来源;脱胶、脱酸处理后的山桐子油中关键挥发性化合物是带有刺激性酸败味的 3-甲基丁酸,因此这两种油样依然具有轻微的难闻的风味;经脱臭处理后的山桐子油含有 7 种关键挥发性化合物,其中有呈现刺激性酸败味的 3-甲基丁酸、丁酸等物质,但在脱臭山桐子油中赋予样品土壤香、蘑菇香的 1-辛烯-3-酮的 OAV 值最大,其次是具有水果香味的 2-甲基丁酸甲酯及具有豆香、果香味的 2-戊基呋喃,这些令人愉悦的香味掩盖了酸败味,因此使得精炼后的山桐子油具有微甜的、果香风味。但由于关键挥发性化合物种类较少、含量不高,精炼后山桐子油的风味较淡。

表 2 不同处理山桐子油中挥发性化合物定量分析结果
Table 2 Quantitative analysis results of volatile compounds in oil of *Idesia polycarpa* with different treatments

序号	中文名称	识别阈值 [27-32]/(μg/g)	含量/(μg/g)						OAV 值					
			山桐子毛油	脱胶处理	脱酸处理	脱臭处理	山桐子毛油	脱酸处理	脱胶处理	脱臭处理				
1	3-甲基丁酸	1.8	8.31±0.61 ^a	4.36±0.16 ^b	3.75±0.65 ^{bc}	2.96±0.16 ^c	4.61±0.34 ^b	2.42±0.09 ^c	2.07±0.46 ^c	1.65±0.11 ^d				
2	丁酸	2.5	4.26±0.26 ^a	1.99±0.05 ^c	1.94±0.23 ^c	2.97±0.44 ^b	1.70±0.09 ^a	0.80±0.06 ^c	0.78±0.11 ^b	1.19±0.20 ^{ab}				
3	2-甲基丙酸	25	6.69±0.12 ^a	2.15±0.23 ^b	2.11±0.15 ^b	1.36±0.03 ^c	0.27±0.01 ^a	0.09±0.01 ^b	0.08±0.01 ^b	0.05±0.00 ^c				
4	丙酸	25	17.16±1.13 ^a	5.87±0.66 ^b	5.38±0.37 ^b	4.61±0.14 ^b	0.69±0.05 ^a	0.23±0.04 ^c	0.21±0.02 ^b	0.18±0.01 ^c				
5	乙酸(单体)	200000	93.95±2.72 ^a	63.38±3.69 ^b	56.23±2.05 ^c	59.78±0.39 ^{bc}	0.00	0.00	0.00	0.00				
6	乙酸(二聚体)	200000	51.20±1.80 ^a	26.46±2.52 ^b	18.30±0.91 ^c	17.77±0.70 ^c	0.00	0.00	0.00	0.00				
	小计		181.56	104.21	87.72	89.45								
1	香茅醇	300	6.55±0.88 ^a	3.45±0.16 ^b	3.04±0.34 ^b	6.14±0.60 ^a	0.02±0.00 ^{ab}	0.01±0.00 ^{bc}	0.01±0.00 ^c	0.02±0.00 ^a				
2	3-甲硫基-1-丙醇	69	7.96±1.29 ^b	4.60±0.06 ^b	5.58±0.18 ^b	5.83±0.09 ^b	0.12±0.02	0.07±0.00	0.08±0.00	0.08±0.00				
3	芳樟醇	10	4.67±0.70 ^a	1.18±0.18 ^b	0.73±0.04 ^b	0.92±0.17 ^b	0.47±0.07 ^a	0.12±0.03 ^b	0.07±0.01 ^b	0.09±0.02 ^b				
4	1-辛烯-3-醇	1000	19.81±0.11 ^a	1.63±0.32 ^c	1.78±0.07 ^c	12.64±0.31 ^b	0.02±0.00 ^a	0.00	0.00	0.01±0.00 ^b				
5	1-己醇(单体)	400000	35.52±0.46 ^a	7.30±0.56 ^c	6.83±0.18 ^c	11.21±0.29 ^b	0.00	0.00	0.00	0.00				
6	1-己醇(二聚体)	400000	12.34±0.27 ^a	1.10±0.05 ^c	0.86±0.01 ^c	1.97±0.06 ^b	0.00	0.00	0.00	0.00				
7	1-戊醇(单体)	-	23.46±0.10 ^a	16.18±0.17 ^d	17.27±0.40 ^c	21.45±0.23 ^b	-	-	-	-				
8	1-戊醇(二聚体)	-	33.42±0.46 ^a	10.77±0.11 ^c	11.27±0.37 ^c	28.04±0.33 ^b	-	-	-	-				
9	3-甲基-1-丁醇(单体)	2800	11.59±0.25 ^a	6.67±0.04 ^b	6.52±0.17 ^b	1.15±0.04 ^c	0.00	0.00	0.00	0.00				
10	3-甲基-1-丁醇(二聚体)	2800	3.78±0.07 ^a	1.42±0.02 ^b	1.21±0.03 ^c	0.66±0.00 ^d	0.00	0.00	0.00	0.00				
11	2-甲基-1-丁醇	329000	10.41±0.32 ^a	2.22±0.07 ^c	2.14±0.06 ^c	3.58±0.06	0.00	0.00	0.00	0.00				
12	顺式-2-戊烯-1-醇	-	4.11±0.05 ^a	1.99±0.07 ^b	2.05±0.07 ^b	1.53±0.02 ^c	-	-	-	-				
13	2-甲基-1-丙醇	-	0.57±0.03 ^b	3.89±0.06 ^a	3.78±0.21 ^a	0.24±0.00 ^c	-	-	-	-				
14	1-戊烯-3-醇	-	20.94±0.24 ^a	13.49±0.19 ^d	14.06±0.37 ^c	15.72±0.13 ^b	-	-	-	-				
15	乙醇	-	34.36±0.61 ^b	36.66±0.62 ^a	38.14±1.07 ^a	31.34±0.53 ^c	-	-	-	-				
16	E-2-壬烯醇	-	6.15±0.32 ^b	1.46±0.16 ^c	1.41±0.14 ^c	11.15±1.50 ^a	-	-	-	-				
17	正丁醇(单体)	384	8.56±0.17 ^c	8.31±0.10 ^c	9.88±0.26 ^b	13.35±0.05 ^a	0.02±0.00 ^d	0.02±0.00 ^c	0.03±0.00 ^b	0.03±0.00 ^a				
18	正丁醇(二聚体)	384	8.22±0.09 ^b	2.62±0.04 ^d	3.72±0.10 ^c	19.93±0.22 ^a	0.02±0.00 ^b	0.01±0.00 ^d	0.01±0.00 ^c	0.05±0.00 ^a				
19	正丙醇(单体)	-	5.59±0.06 ^d	6.79±0.08 ^c	7.53±0.20 ^b	13.59±0.13 ^a	-	-	-	-				
20	正丙醇(二聚体)	-	2.55±0.01 ^b	1.55±0.06 ^c	1.60±0.10 ^c	18.13±0.13 ^a	-	-	-	-				
	小计		260.56	133.26	139.41	218.57								
1	苯甲醛	350000	5.82±0.13 ^a	1.46±0.07 ^c	1.40±0.14 ^c	3.04±0.12 ^b	0.00	0.00	0.00	0.00				
2	糠醛(单体)	282000	15.81±0.12 ^a	5.16±0.52 ^b	4.58±0.15 ^b	1.34±0.18 ^c	0.00	0.00	0.00	0.00				
3	糠醛(二聚体)	282000	5.26±0.14 ^a	0.50±0.09 ^b	0.50±0.05 ^b	0.63±0.02 ^b	0.00	0.00	0.00	0.00				
4	2,4-庚二烯醛	-	5.09±0.19 ^a	1.45±0.07 ^c	1.47±0.10 ^c	4.26±0.15 ^b	-	-	-	-				
5	E-2-辛烯醛(单体)	3000	67.09±1.00 ^a	5.21±1.80 ^c	5.08±0.25 ^c	42.97±0.94 ^b	0.02±0.00 ^a	0.00	0.00	0.01±0.00 ^b				
6	E-2-辛烯醛(二聚体)	3000	70.34±0.33 ^a	3.17±0.22 ^c	3.45±0.26 ^c	27.05±1.05 ^b	0.02±0.00 ^a	0.00	0.00	0.01±0.00 ^b				

表 2(续)

序号	中文名称	识别阈值 (²⁷⁻³²)($\mu\text{g/g}$)	含量($\mu\text{g/g}$)				OAV 值			
			山桐子毛油	脱胶处理	脱酸处理	脱臭处理	山桐子毛油	脱胶处理	脱酸处理	脱臭处理
7	Z-2-戊烯醛	-	4.55±0.11 ^a	0.53±0.03 ^c	0.50±0.03 ^c	1.92±0.04 ^b	-	-	-	-
8	己醛	2400	245.86±5.01 ^a	38.44±3.31 ^c	38.30±6.83 ^c	152.96±1.86 ^b	0.10±0.00 ^a	0.02±0.00 ^c	0.02±0.00 ^c	0.06±0.00 ^b
9	戊醛	220	158.30±1.30 ^a	77.24±1.44 ^d	68.63±1.91 ^d	80.64±0.58 ^b	0.72±0.01 ^a	0.35±0.00 ^b	0.31±0.00 ^c	0.37±0.00 ^c
10	2-甲基丙醛	-	8.78±0.14 ^a	5.49±0.11 ^b	5.59±0.15 ^b	0.38±0.01 ^c	-	-	-	-
11	苯乙醛	4000	2.97±0.14 ^a	1.27±0.18 ^b	1.35±0.04 ^b	1.56±0.31 ^b	0.00	0.00	0.00	0.00
12	3-甲基丁醛	500	61.43±0.49 ^a	41.98±0.70 ^c	44.20±1.48 ^b	2.72±0.06 ^d	0.12±0.00 ^b	0.08±0.00 ^a	0.09±0.00 ^a	0.01±0.00 ^c
13	<i>E,E</i> -2,4-庚二烯醛	30000	5.09±0.19 ^a	1.45±0.07 ^c	1.47±0.10 ^c	4.26±0.15 ^b	0.00	0.00	0.00	0.00
14	<i>E</i> -2-庚烯醛(单体)	2800	37.04±0.62 ^a	8.48±0.33 ^d	13.73±0.22 ^c	27.96±0.41 ^b	0.01±0.00 ^a	0.00	0.00	0.01±0.00 ^b
15	<i>E</i> -2-庚烯醛(二聚体)	2800	72.07±0.26 ^b	2.31±0.13 ^d	5.10±0.24 ^c	98.92±1.16 ^a	0.03±0.00 ^b	0.00	0.00	0.04±0.00 ^a
16	<i>E</i> -2-己烯醛(单体)	17000	18.72±0.54 ^a	4.21±0.09 ^c	5.81±0.25 ^b	18.22±0.15 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00
17	<i>E</i> -2-己烯醛(二聚体)	17000	26.39±0.47 ^b	0.69±0.03 ^c	1.13±0.03 ^c	47.78±0.53 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00
18	2-己烯醛	30000	2.96±0.11 ^b	0.66±0.04 ^d	0.87±0.01 ^c	6.22±0.06 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00
19	<i>E</i> -2-戊烯醛(单体)	2700	6.66±0.08 ^b	5.41±0.06 ^d	6.11±0.09 ^c	10.95±0.10 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00
20	<i>E</i> -2-戊烯醛(二聚体)	2700	24.88±0.23 ^b	3.32±0.05 ^d	3.89±0.17 ^c	29.60±0.37 ^a	0.01±0.00 ^b	0.00	0.00	0.01±0.00
21	顺式-4-庚烯醛	-	1.55±0.14 ^b	0.52±0.01 ^c	0.46±0.01 ^c	3.20±0.11 ^a	-	-	-	-
22	3-甲基-2-丁醛	-	1.87±0.05 ^a	0.59±0.02 ^b	0.61±0.03 ^b	1.79±0.03 ^a	-	-	-	-
23	丙烯醛	320	23.54±0.37 ^b	7.95±0.18 ^d	20.55±0.65 ^c	46.02±0.27 ^a	0.07±0.00 ^c	0.02±0.00 ^d	0.06±0.00 ^b	0.14±0.00 ^a
24	壬醛	1100	5.35±0.05 ^b	1.33±0.07 ^c	1.28±0.01 ^c	12.31±0.29 ^a	0.00	0.00	0.00	0.01±0.00 ^a
25	辛醛(单体)	140000	7.40±0.31 ^b	1.19±0.06 ^c	1.17±0.09 ^c	10.59±0.17 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00
26	辛醛(二聚体)	140000	1.20±0.14 ^b	0.26±0.01 ^c	0.29±0.04 ^c	3.63±0.09 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00
27	庚醛(单体)	250	10.01±0.14 ^a	9.03±0.12 ^b	9.73±0.28 ^c	7.51±0.01 ^c	0.04±0.00 ^c	0.04±0.00 ^c	0.04±0.00 ^a	0.03±0.00 ^d
28	庚醛(二聚体)	250	10.10±0.16 ^b	4.03±0.09 ^c	4.34±0.13 ^c	11.82±0.23 ^a	0.04±0.00 ^b	0.02±0.00 ^c	0.02±0.00 ^c	0.05±0.00 ^a
29	正丁醛	-	47.89±0.75 ^a	16.68±0.28 ^d	19.25±0.44 ^c	44.32±0.27 ^b	-	-	-	-
30	丙醛	36	54.59±0.66 ^a	22.30±0.39 ^d	24.01±0.71 ^c	46.81±0.26 ^b	1.52±0.00 ^b	0.62±0.00 ^d	0.67±0.00 ^c	1.30±0.01 ^a
	小计		1008.63	272.32	294.84	751.36				
1	3-羟基己酸乙酯	45	27.39±1.64 ^a	5.37±1.56 ^b	2.88±0.30 ^b	4.54±0.20 ^b	0.61±0.04 ^a	0.12±0.05 ^c	0.06±0.01 ^c	0.10±0.01 ^{bc}
2	3-甲基丁酸甲酯	-	25.01±0.68 ^a	9.45±0.20 ^c	8.15±0.17 ^d	10.74±0.09 ^b	-	-	-	-
3	乙酸戊酯(单体)	41000	6.77±0.09 ^a	0.56±0.02 ^c	0.57±0.01 ^c	1.07±0.11 ^b	0.00	0.00	0.00	0.00
4	乙酸戊酯(二聚体)	41000	5.33±0.13 ^a	0.17±0.04 ^b	0.16±0.01 ^b	0.19±0.03 ^b	0.00	0.00	0.00	0.00
5	乙酸乙酯	340000	15.28±0.08 ^a	6.21±0.13 ^b	4.64±0.10 ^c	1.23±0.04 ^d	0.00	0.00	0.00	0.00
6	乙酸甲酯	579000	9.82±0.21 ^a	3.67±0.07 ^b	3.90±0.10 ^b	0.71±0.02 ^c	0.00	0.00	0.00	0.00
7	2-甲基丁酸甲酯	4.4	2.19±0.08 ^b	0.31±0.01 ^c	0.26±0.01 ^c	10.16±0.11 ^a	0.50±0.02 ^b	0.07±0.00 ^c	0.06±0.00 ^c	2.31±0.01 ^a
8	异丁酸乙酯	38	7.75±0.02 ^a	3.09±0.08 ^b	2.65±0.06 ^c	7.79±0.10 ^a	0.20±0.00 ^b	0.08±0.00 ^c	0.07±0.00 ^d	0.20±0.00 ^a
9	庚酸乙酯	39	2.31±0.05 ^b	0.99±0.06 ^d	1.24±0.01 ^c	7.45±0.07 ^a	0.06±0.00 ^b	0.03±0.00 ^d	0.03±0.00 ^c	0.19±0.00 ^a
10	戊酸乙酯	5800	3.74±0.03 ^a	0.25±0.03 ^c	0.24±0.02 ^c	2.99±0.04 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00
	小计		105.59	30.07	24.68	46.87				

表 2(续)

序号	中文名称	识别阈值 (10^{-3})/($\mu\text{g/g}$)	含量/ $(\mu\text{g/g})$						OAV 值					
			山桐子毛油	脱胶处理	脱酸处理	脱臭处理	山桐子毛油	脱酸处理	脱胶处理	脱臭处理				
1	二氢-2(3H)-吡喃酮	-	66.29±4.88 ^a	35.49±2.29 ^b	36.87±2.35 ^b	7.72±1.82 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-
2	二氢-2(3H)-吡喃酮	-	8.32±1.26 ^a	3.62±0.27 ^b	3.64±0.39 ^b	1.48±0.09 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-
3	6-甲基-5-庚烯-2-酮	18.89	2.64±0.08 ^a	0.45±0.02 ^c	0.50±0.02 ^{bc}	0.59±0.04 ^b	0.14±0.01 ^a	0.02±0.00 ^b	0.03±0.00 ^b					
4	环己酮	480	2.84±0.09 ^a	0.88±0.06 ^b	0.85±0.04 ^b	0.66±0.03 ^c	0.01±0.00 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	1-戊烯-3-酮	-	20.44±0.42 ^a	4.56±0.06 ^c	4.39±0.12 ^c	7.85±0.06 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-
6	1-癸基-2-丙酮	-	13.88±1.18 ^a	14.23±0.25 ^a	15.21±0.55 ^a	4.11±1.17 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-
7	3-癸基-2-丁酮	-	6.59±0.33 ^a	5.82±0.13 ^b	6.38±0.24 ^a	2.08±0.14 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-
8	丙酮	20000	41.54±0.77 ^b	40.61±0.72 ^b	41.06±1.02 ^b	46.59±0.47 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9	1-辛烯-3-酮(单体)	4	8.48±0.21 ^b	0.97±0.07 ^c	1.45±0.06 ^c	12.74±0.56 ^a	2.12±0.02 ^b	0.24±0.02 ^c	0.36±0.02 ^c	3.18±0.15 ^a				
10	1-辛烯-3-酮(二聚体)	4	2.37±0.05 ^b	0.22±0.03 ^c	0.22±0.02 ^c	7.05±0.18 ^a	0.59±0.00 ^b	0.06±0.01 ^c	0.05±0.01 ^c	1.76±0.04 ^a				
11	2-辛酮	5000	3.72±0.10 ^b	3.12±0.05 ^c	3.03±0.09 ^c	6.18±0.20 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12	2-庚酮(单体)	140000	8.89±0.07 ^a	2.40±0.05 ^c	2.23±0.09 ^d	6.49±0.04 ^b	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13	2-庚酮(二聚体)	140000	42.78±1.10 ^b	3.40±0.04 ^c	3.12±0.07 ^c	68.62±0.77 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
14	2-戊酮	98000	17.07±0.68 ^b	7.12±0.08 ^c	7.45±0.08 ^c	30.30±0.32 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	2-丁酮	-	32.14±0.71 ^a	11.38±0.21 ^b	10.83±0.39 ^b	33.07±0.27 ^a	-	-	-	-	-	-	-	-
16	2,3-戊二酮	-	10.20±0.09 ^b	3.45±0.07 ^c	1.91±0.05 ^d	22.78±0.25 ^a	-	-	-	-	-	-	-	-
	小计		288.17	137.72	139.15	258.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	愈创木酚	-	84.06±5.25 ^a	35.79±3.10 ^b	35.89±2.78 ^b	10.82±1.79 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-
2	2-乙酰基吡嗪(单体)	-	47.29±2.09 ^a	13.66±1.39 ^b	13.77±0.55 ^b	4.42±0.84 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-
3	2-乙酰基吡嗪(二聚体)	-	3.16±0.22 ^a	1.20±0.07 ^c	1.42±0.12 ^{bc}	1.68±0.05 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-
4	2,3-二甲基吡嗪	-	2.73±0.21 ^a	1.08±0.08 ^b	1.29±0.09 ^b	1.01±0.07 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-
5	3-乙基吡嗪	-	4.07±0.50 ^a	1.51±0.35 ^b	1.44±0.06 ^b	1.01±0.07 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-
6	2-甲基吡嗪	-	3.93±0.05 ^a	2.26±0.03 ^b	2.28±0.09 ^b	0.56±0.05 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-
7	二甲基三硫化物	-	7.34±0.23 ^a	1.03±0.11 ^c	1.01±0.01 ^c	3.49±0.18 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-
8	四氢噻吩	-	0.31±0.06 ^c	5.05±0.09 ^a	2.84±0.09 ^b	0.35±0.01 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-
9	对二甲苯	-	1.67±0.00 ^c	2.84±0.06 ^a	2.75±0.11 ^a	1.87±0.05 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-
10	β -蒎烯	1500	5.31±0.12 ^b	10.02±0.16 ^a	10.05±0.32 ^a	2.74±0.05 ^c	0.00	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^b	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^b	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^b	0.00
11	2-戊基呋喃	14.5	15.80±0.13 ^b	2.07±0.06 ^c	2.29±0.13 ^c	23.66±0.26 ^a	1.09±0.01 ^b	0.14±0.00 ^c	0.16±0.01 ^c	0.14±0.00 ^c	0.16±0.01 ^c	0.16±0.01 ^c	0.16±0.01 ^c	1.63±0.01 ^a
12	噻吩	-	12.33±0.38 ^c	9.98±0.07 ^d	13.49±0.35 ^b	21.93±0.40 ^a	-	-	-	-	-	-	-	-
13	邻二甲苯	3100	1.50±0.05 ^b	0.52±0.05 ^c	0.61±0.04 ^c	1.80±0.12 ^a	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	小计		189.50	87.01	89.15	75.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	总计		2034.01	764.59	774.95	1439.91	-	-	-	-	-	-	-	-

注: -表示未查到相关物质的识别阈值数据; 同行不同小写字母表示不同样品间差异显著($P<0.05$)。

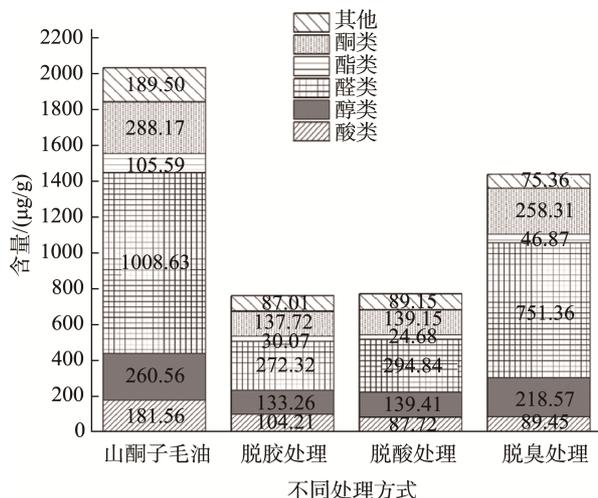
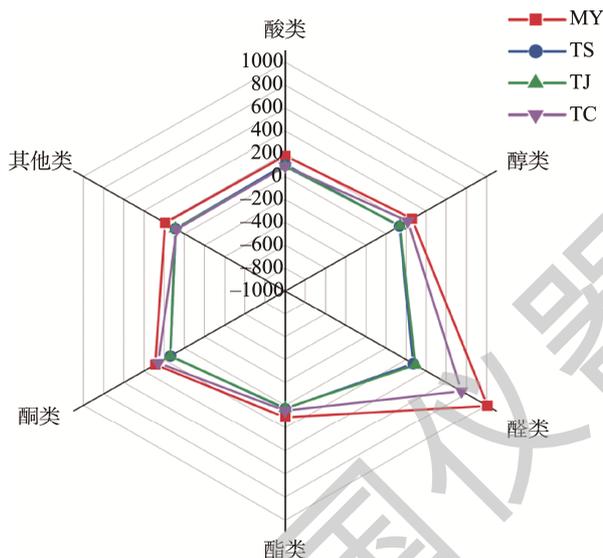


图 6 不同处理山桐子油中挥发性化合物含量的堆积柱状图
Fig.6 Stacked histogram of volatile compound content in oil of *Idesia polycarpa* with different treatments



注: MY、TS、TJ、TC 分别代表山桐子毛油、山桐子脱酸油、山桐子脱胶油、山桐子脱臭油。

图 7 不同处理山桐子油中挥发性化合物含量雷达图
Fig.7 Radar plot of volatile compound content in *Idesia polycarpa* with different treatments

3 结论

本研究通过 GC-IMS 技术, 分析了山桐子毛油、脱胶、脱酸、脱臭精炼过程的 4 种油中挥发性化合物。共检测出 107 种挥发性化合物, 鉴定出 95 种, 其中酸类物质 6 种、醇类物质 20 种、醛类物质 30 种、酯类物质 10 种、酮类物质 16 种、其他类物质 13 种。经过检测发现 4 种油样中的挥发性化合物种类相同, 但含量有较大差异, 其中醛类、醇类、酮类的含量较高, 是构成山桐子油的主体风味化合物。进一步对 OAV 值进行计算并分析, 发现山桐子毛油中

刺激性异味的关键挥发性化合物是 3-甲基丁酸、丁酸、丙醛, 精炼后山桐子油中关键挥发性化合物是 1-辛烯-3-酮、2-甲基丁酸甲酯和 2-戊基呋喃, 使精炼后的山桐子油具有微甜的、果香风味, 均对山桐子油风味有贡献。本研究明确了精炼工艺对山桐子油挥发性风味物质的影响, 可为山桐子油的加工需求提供理论参考。

参考文献

- [1] 陈通, 谷航, 陈明杰, 等. 基于气相离子迁移谱对葵花籽油精炼程度的检测[J]. 食品科学, 2019, 40(18): 312-316.
CHEN T, GU H, CHEN MJ, *et al.* Detection of refining degree of sunflower oil based on gas phase ion migration spectrometry [J]. Food Sci, 2019, 40(18): 312-316.
- [2] WANG S, CHEN H, SUN B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. Food Chem, 2020, 315: 126158.
- [3] KRISOLOVA EV, LEVINA AM, MAKARENKO VA. Determination of the volatile compounds of vegetable oils using an ion-mobility spectrometer [J]. J Anal Chem, 2014, 69(4): 371-376.
- [4] GARRIDO-DELGADO R, MUOZ-PREZ ME, ARCE L. Detection of adulteration in extra virgin olive oils by using UV-IMS and chemometric analysis [J]. Food Control, 2018, 85: 292-299.
- [5] LI Y, PENG T, HUANG L, *et al.* The evaluation of lipids raw material resources with the fatty acid profile and morphological characteristics of *Idesia polycarpa* Maxim. var. *vestita* diels fruit in harvesting [J]. Ind Crop Prod, 2019, 129: 114-122.
- [6] 张旋, 吕名蕊. 毛叶山桐子成分分析及开发利用[J]. 粮食与食品工业, 2021, (2): 53-57, 60.
ZHANG X, LV MR. Composition analysis and development of *Fructus trichodendron* [J]. Cere Food Ind, 2021, (2): 53-57, 60.
- [7] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志-第五十二卷, 第一分册[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
Editorial Committee of Flora of China, Chinese Academy of Sciences. Flora of China-Vol. 52, Part 1 [M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [8] 刘芙蓉, 罗建勋, 杨马进. 山桐子的地理分布及其潜在适宜栽培区划[J]. 林业科学研究, 2017, (6): 1028-1033.
LIU FR, LUO JX, YANG MJ. Geographical distribution and potential cultivation area of *Paulownia chinensis* [J]. Fore Sci Res, 2017, (6): 1028-1033.
- [9] 黄心敏, 仇兆倩, 王俊杰, 等. 山桐子油的研究进展[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(4): 11-13.
HUANG XM, QIU ZQ, WANG JJ, *et al.* Research progress of paulownia oil [J]. Cere Oils, 2017, 30(4): 11-13.
- [10] 王玉琴, 双全. 山桐子油水酶法提取工艺优化及品质分析[J]. 食品与机械, 2018, 34(11): 156-160.
WANG YQ, SHUANG Q. Optimization and quality analysis of oil-water enzymatic extraction of paulownia [J]. Food Mach, 2018, 34(11): 156-160.
- [11] HOU KX, YANG XB, BAO ML, *et al.* Composition, characteristics and antioxidant activities of fruit oils from *Idesia polycarpa* using homogenate-circulating ultrasound-assisted aqueous enzymatic extraction [J]. Ind Crop Prod, 2018, 147: 205-215.
- [12] 吴全珍. 我国毛叶山桐子产业的发展现状、存在问题及前景[J]. 中国油脂, 2019, 44(7): 7-11, 22.

- WU QZ. Development status, problems and prospects of Chinese *Atropa paulownia* industry [J]. *China Oils Fats*, 2019, 44(7): 7–11, 22.
- [13] 莫开林, 张正香, 罗小龍, 等. 山桐子油的开发利用[J]. *粮油食品科技*, 2009, 17(6): 23–25.
- MO KL, ZHANG ZX, LUO XL, *et al.* Development and utilization of paulownia oil [J]. *Sci Technol Cere Oils Foods*, 2009, 17(6): 23–25.
- [14] 代娟, 张小春, 田艳萍, 等. 毛叶山桐子油抗氧化活性和成分分析[J]. *中国油脂*, 2016, 41(8): 70–73.
- DAI J, ZHANG XC, TIAN YP, *et al.* Analysis on antioxidant activity and components of paulownia oil [J]. *China Oils Fats*, 2016, 41(8): 70–73.
- [15] 刘一静, 张弛松, 涂彩虹, 等. 毛叶山桐子油营养价值及精炼工艺的研究进展[J]. *农产品加工*, 2020, (7): 73–74, 78.
- LIU YJ, ZHANG CS, TU CH, *et al.* Research progress on nutritional value and refining technology of paulownia oil [J]. *Farm Prod Process*, 2020, (7): 73–74, 78.
- [16] WANG QY. Biodegradable lubricant from *Idesia polycarpa* maxim. var. *vestita* diels oil [J]. *Adv Mater Res*, 2012, 1790(512–515): 506–509.
- [17] 田潇潇, 方学智, 杜孟浩. 山桐子果不同部位油脂营养品质及抗氧化能力的研究[J]. *中国粮油学报*, 2020, (9): 91–95.
- TIAN XX, FANG XZ, DU MH. Study on the nutritional quality and antioxidant capacity of different parts of *Fructus paulownia* [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2020, (9): 91–95.
- [18] 段齐泰. 山桐子油在化妆品中的适宜性研究[C]. 武汉: 湖北大学, 2019.
- DUAN QT. Study on suitability of paulownia oil in cosmetics [C]. Wuhan: Hubei University, 2019.
- [19] 刘一. 油葡萄(山桐子)产业发展情况及市场前景分析[J]. *中国林业产业*, 2022, (2): 10–18.
- LIU Y. Analysis on industry development and market prospect of oil grape (*Idesia polycarpa*) [J]. *China Fore Ind*, 2022, (2): 10–18.
- [20] 章乾, 宋明发, 常云鹤, 等. 碱炼脱酸工艺对山桐子油品质的影响[J]. *粮食与油脂*, 2022, 35(7): 72–76, 92.
- ZHANG Q, SONG MF, CHANG YH, *et al.* Effect of alkali refining and acid removal process on the quality of *Idesia polycarpa* oil [J]. *Cere Oil*, 2022, 35(7): 72–76, 92.
- [21] 代春华, 蔡兆海, 圣明明, 等. 超声辅助菜籽毛油脱胶工艺研究[J]. *中国粮油学报*, 2020, (5): 93–96.
- DAI CH, CAI ZH, SHENG MM, *et al.* Study on ultrasonic assisted degumming technology of rapeseed hair oil [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2020, (5): 93–96.
- [22] 党昕, 刘军, 姚凌云, 等. GC-MS 结合 GC-O、电子鼻评价不同预处理方式对沙枣风味的影响[J]. *食品科学*, 2022, 7: 13.
- DANG X, LIU J, YAO LY, *et al.* Effect of GC-MS combined with GC-O and electronic nose on different pretreatment methods on flavor of jujube [J]. *Food Sci*, 2022, 7: 13.
- [23] 王金华, 叶晓仪, 母艳, 等. 贵州 3 种代表性猕猴桃种间特征香气成分比较分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(19): 6190–6197.
- WANG JH, YE XY, MU Y, *et al.* Comparative analysis of odor components of three representative kiwifruit species in Guizhou [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(19): 6190–6197.
- [24] NUZZI M, SCALZO RL, TESTONI A, *et al.* Evaluation of fruit aroma quality: Comparison between gas chromatography-olfactometry (GC-O) and odour activity value (OAV) aroma patterns of strawberries [J]. *Food Anal Method*, 2008, 1(4): 270–282.
- [25] HAMILTON EI. Compilation of odour threshold values in air and water: Edited by L. J. van Gemert and A. H. Nettenbreijer, National institute for water supply, voorburg, The Netherlands, 1977. Price: Dfl. 22.00 [J]. *Sci Total Environ*, 1978, 9(3): 300–301.
- [26] 马会芳, 刘义军, 涂行浩, 等. 基于主成分分析法构建牛油果油香气质量评价模型[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2020, 49(5): 600–607.
- MA HF, LIU YJ, TU XH, *et al.* Aroma quality evaluation model of avocado oil based on principal component analysis [J]. *J Fujian Agric Fore Univ (Nat Sci Ed)*, 2020, 49(5): 600–607.
- [27] 林德洪. 金银花挥发油特征香气组分研究[C]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- LIN DH. Study on odor components of volatile oil of honeysuckle [C]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [28] 赵玉, 张玉环, 李建科, 等. GC-O 结合 OAV 鉴定陝南初榨橄榄油关键香气成分[J]. *食品科学*, 2022, 43(8): 184–189.
- ZHAO Y, ZHANG YH, LI JK, *et al.* Identification of key odor components of Longnan virgin olive oil by GC-O combined with OAV [J]. *Food Sci*, 2022, 43(8): 184–189.
- [29] 赵丽丽, 史冠莹, 蒋鹏飞, 等. 基于 OAV 和 GC-O-MS 法鉴定香椿中关键香气成分[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(11): 264–275.
- ZHAO LL, SHI GY, JIANG PF, *et al.* Identification of key odor components in *Toona sinensis* by OAV and GC-O-MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2022, 38(11): 264–275.
- [30] 陈臣, 刘政, 黄轲, 等. 基于 GC-MS、GC-O 及电子鼻评价不同加工方式对乳扇风味的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(16): 108–117.
- CHEN C, LIU Z, HUANG K, *et al.* Effect of different processing methods on milk fan flavor evaluation based on GC-MS, GC-O and electronic nose [J]. *Food Sci*, 2021, 42(16): 108–117.
- [31] 刘子豪, 王笑园, 傅娆, 等. SPME-GC-MS 与 SPME-GC-O 协同鉴定菇娘果关键香气成分[J]. *食品科学*, 2022, 43(20): 296–303.
- LIU ZH, WANG XY, FU R, *et al.* Identification of key odor components in *Fructus luscii* by SPME-GC-MS and SPME-GC-O [J]. *Food Sci*, 2022, 43(20): 296–303.
- [32] 牛云蔚, 姚征民, 肖作兵, 等. AEDA 结合 OAVs 分析两种薰衣草精油中特征性香气成分[J]. *食品工业*, 2016, 37(12): 264–268.
- NIU YW, YAO ZM, XIAO ZB, *et al.* Analysis of odor components in two essential oils of lavender by AEDA and OAVs [J]. *Food Ind*, 2016, 37(12): 264–268.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



王金华, 硕士, 正高级实验师, 主要研究方向为果蔬精深加工、食品营养与安全。
E-mail: 292723451@qq.com



马立志, 硕士, 教授, 主要研究方向为果蔬精深加工、食品营养与安全。
E-mail: 418829419@qq.com