

## 油脂加工

DOI: 10.12166/j.zgyz.1003-7969/2020.11.004

# 不同热处理压榨油茶籽油的风味差异研究

吴苏喜<sup>1,2</sup>, 黄艳慧<sup>1</sup>, 吴 优<sup>1</sup>, 王盈希<sup>1</sup>

(1. 长沙理工大学 化学与食品工程学院,长沙 410114; 2. 湖南日恋茶油有限公司,湖南 邵阳 422100)

**摘要:**研究了油茶籽制取浓香油茶籽油的最佳热处理方式。采用顶空固相微萃取 - 气质联用法(HS - SPME - GC - MS)结合电子鼻技术对6种不同热处理(蒸炒、微波加热、冷榨以及80~90℃下炒料10~20 min)后的压榨油茶籽油挥发性风味成分进行鉴定和研究。结果表明:6种热处理压榨油茶籽油的挥发性风味成分主要为醛类、醇类物质(共占74%以上),其中,己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、(Z)-2-癸烯醛和正辛醇是6种不同热处理压榨油茶籽油的共同风味成分,正辛醇是初次从油茶籽油风味物质中鉴定的1种油茶籽原生态风味成分;油茶籽经传统蒸炒处理或80~90℃下炒料20 min处理会使压榨油茶籽油中产生大量的糠醛或糠醛衍生物,从而影响油茶籽油的食用安全和存储安全,而冷榨、微波加热以及80~90℃下炒料10~15 min处理的压榨油茶籽油中没有这些物质;在80~90℃下炒料15 min是获得浓香油茶籽油的最佳热处理方式,在此条件下获得的压榨油茶籽油具有风味浓郁而柔和、兼具食用安全和生产安全等优势。

**关键词:**压榨油茶籽油;浓香油茶籽油;热处理;挥发性风味物质;糠醛;正辛醇;HS - SPME - GC - MS;电子鼻

中图分类号:TS225.1;TS224.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)11-0014-07

## Flavor differences of pressed oil - tea camellia seed oils with different heat treatments

WU Suxi<sup>1,2</sup>, HUANG Yanhui<sup>1</sup>, WU You<sup>1</sup>, WANG Yingxi<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Food Engineering ,Changsha University of Science &amp; Technology , Changsha 410114 , China ; 2. Hunan Rilian Camellia Oil Co. , Ltd. , Shaoyang 422100 , Hunan , China )

**Abstract:** In order to obtain the best heat treatment method for preparation of aromatic oil - tea camellia seed oil, headspace solid - phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry ( HS - SPME - GC - MS ) combined with electronic nose technology was used to identify and study the volatile flavor components of six oils pressed from oil - tea camellia seeds, which subjected to respectively different heat treatment methods ( steaming and stir - frying, microwave - heating, cold - pressing and frying for 10 - 20 min at 80 - 90 ℃ ). The results showed that all of the six heat - treated pressed oil - tea camellia seed oils had the predominant volatile flavor components as aldehydes and alcohols ( the two accounted for more than 74% ). Among them, hexanal, heptaldehyde, octanal, nonanal, decanal, ( Z ) - 2 - decenal and 1 - octanol were the seven kinds of flavor components co - owned by the six pressed oils. As a kind of original ecological flavor component in oil - tea camellia seed oil, 1 - octanol was firstly identified from the flavour substances of oil - tea camellia seed oil. The traditional steaming and stir - fring process or frying at 80 - 90 ℃ for 20 min of oil - tea camellia seed could produce a large amount of furfural or

furfural derivatives which affected the edible safety and storage safety of the oil, but these heat treatments of oil - tea camellia seed such as the cold - pressing, microwave - heating and frying at 80 - 90 ℃ for 10 - 15 min could not produce those deleterious substances. Frying the oil - tea

收稿日期:2020-01-03;修回日期:2020-03-01

基金项目:湖南省2018年科技重大专项(2018NK1030);湖南省科技特派员创新创业项目(2019NK4233)

作者简介:吴苏喜(1965),男,教授,博士,研究方向为油茶加工技术(E-mail)616348058@qq.com。

通信作者:黄艳慧,硕士(E-mail)1823628849@qq.com。

camellia seed at 80~90 °C for 15 min was the best heat treatment method to obtain aromatic oil-tea camellia seed oil, which had rich and soft flavor, and both of edible safety and production safety.

**Key words:** pressed oil-tea camellia seed oil; aromatic oil-tea camellia seed oil; heat treatment; volatile flavor compound; furfural; 1-octanol; HS-SPME-GC-MS; electronic nose

油茶树是我国古老的木本植物,有2 300 年以上的栽培历史<sup>[1]</sup>。从油茶籽中提取的油茶籽油因其脂肪酸组成和橄榄油相似,在化学成分和营养价值上可与橄榄油相媲美<sup>[2]</sup>,故被誉为“东方橄榄油”。

热榨工艺制得的压榨油茶籽油风味浓郁,深受消费者喜爱。但热榨工艺中蒸炒温度对油品质和风味影响很大<sup>[3]</sup>,需要操作者有足够的经验控制好温度,而机器智能控温在一定程度上可以弥补这种不足。微波热处理兼具热效应和非热效应,不仅可以解决传统蒸炒工艺处理时间长、过程不易控制、产业化生产不易实现的缺点<sup>[4]</sup>,避免高温产生反式脂肪酸和苯并芘等有害物质,还能增强油茶籽油风味和氧化稳定性<sup>[5]</sup>。

近年来,越来越多的学者研究加工工艺对油茶籽油挥发性风味成分的影响。罗凡等<sup>[6]</sup>研究表明,压榨前处理温度对油茶籽油挥发性风味物质有很大的影响。韩小苗等<sup>[7]</sup>指出,不同制取条件会导致油茶籽油挥发性风味成分种类和含量的差异,从而引起整体风味的差异。李梓铭等<sup>[8]</sup>采用顶空固相微萃取-气质联用法(HS-SPME-GC-MS)对物理压榨、精炼及溶剂浸出的油茶籽油的挥发性风味成分进行鉴定,指出油茶籽油中挥发性风味物质以醛类为主,其中壬醛和辛醛为主要成分。HS-SPME-GC-MS 结合电子鼻技术因其前处理简单、鉴定和分析能力强、分析结果具有较高的相关性<sup>[9]</sup>,被广泛应用于食品风味研究中。

本文采用 HS-SPME-GC-MS 结合电子鼻技术对不同热处理压榨油茶籽油挥发性风味成分进行分析和鉴定,以期为压榨油茶籽油热处理工艺优选和油脂增香提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

油茶籽仁,由湖南聚尔康茶油生物科技有限公司提供。

7890A-7000B 气相色谱-质谱联用仪、7694E 顶空进样器、Rxi-5Sil MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), Agilent 公司; 自动固相微萃取装置、57329-U型(50 μm/30 μm DVB/CAR/PDMS) SPME 萃取头,美国 Supelco 公司; PEN3 电子鼻,德

国 Airsense 公司; ZYJ-9018 型全自动螺旋榨油机,德国贝尔斯顿公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 油样的制取

油茶籽油压榨工艺流程参考文献[10]:油茶籽仁→烘干→粉碎→热处理→压榨→毛油→离心分离→成品油。采用不同热处理方式(见表 1)制取油样。

表 1 不同热处理方式

| 样品编号 | 热处理方式                          | 自动炒料时间/min |
|------|--------------------------------|------------|
| 1    | 蒸炒(汽蒸 1 h 后,放入铁锅中炒至手握成型、手松散开)  | 0          |
| 2    | 微波(800 W,40 s) <sup>[11]</sup> | 0          |
| 3    | 榨油机自动炒料(智能芯片控温 80~90 °C)       | 0(冷榨)      |
| 4    | 榨油机自动炒料(智能芯片控温 80~90 °C)       | 10         |
| 5    | 榨油机自动炒料(智能芯片控温 80~90 °C)       | 15         |
| 6    | 榨油机自动炒料(智能芯片控温 80~90 °C)       | 20         |

#### 1.2.2 HS-SPME-GC-MS 鉴定油茶籽油挥发性风味成分

量取 5 mL 油茶籽油样品于 20 mL 顶空瓶中,用隔垫密封,放入 7694E 顶空进样器中进行顶空固相微萃取(条件:平衡温度 60 °C,平衡时间 15 min;顶空吸附温度 60 °C,顶空吸附时间 15 min;解吸温度 250 °C,解吸时间 5 min),然后进行气质联用分析。

气相色谱条件:Rxi-5Sil MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序为初始温度 40 °C,保持 2 min,以 5 °C/min 升到 120 °C,以 12 °C/min 升至 230 °C,保持 2 min;进样口温度 250 °C;载气为高纯氮气,流速 1.0 mL/min;分流比 1:10。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),离子源温度 250 °C,四级杆温度 150 °C,传输线温度 250 °C,电子能量 70 eV,扫描范围 30~500 u。

#### 1.2.3 电子鼻检测油茶籽油的感官气味

称取 5 g 油茶籽油样品至 150 mL 顶空进样器

中,加盖密封,室温下静置1 h,待其上层气体稳定后,采用顶空进样,电子鼻测定。参数设置:样品准备时间5 s,采样间隔1 s,传感器自动清洗时间150 s,传感器归零时间10 s,进样流量600 mL/min,测定时间70 s。每组均设3个平行。

#### 1.2.4 数据处理

HS-SPME-GC-MS实验数据采用MassHunter数据软件得到总离子流图,利用计算机检索NIST11

标准质谱库,确定挥发性化合物成分,用峰面积归一化法计算各组分相对含量。利用电子鼻自带的WinMuster软件对挥发性成分进行主成分分析(PCA)。采用OriginPro2018制图。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同热处理压榨油茶籽油的挥发性风味成分

采用HS-SPME-GC-MS分析不同热处理压榨油茶籽油的挥发性风味成分,结果见表2。

表2 不同热处理压榨油茶籽油的挥发性风味成分组成及相对含量

| 序号 | 种类 | 化合物                 | 相对含量/% |       |       |       |       |       |
|----|----|---------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    |    |                     | 1号     | 2号    | 3号    | 4号    | 5号    | 6号    |
| 1  | 醛类 | 异戊醛                 | -      | -     | -     | 1.61  | 1.40  | 0.69  |
| 2  |    | 戊醛                  | -      | 1.97  | -     | -     | -     | -     |
| 3  |    | 己醛                  | 5.61   | 23.93 | 28.33 | 26.21 | 21.79 | 30.86 |
| 4  |    | 糠醛                  | 19.34  | -     | -     | -     | 1.14  | 0.43  |
| 5  |    | 庚醛                  | 1.45   | 4.14  | 3.67  | 3.69  | 3.11  | 3.45  |
| 6  |    | (E)-2-庚烯醛           | -      | -     | -     | -     | 0.39  | -     |
| 7  |    | (Z)-2-庚烯醛           | -      | -     | 0.17  | 0.16  | -     | 0.33  |
| 8  |    | 苯甲醛                 | -      | -     | -     | -     | 1.48  | 0.66  |
| 9  |    | 5-甲基糠醛              | 6.43   | -     | -     | -     | -     | -     |
| 10 |    | 辛醛                  | 3.67   | 13.71 | 13.21 | 13.63 | 5.89  | 9.06  |
| 11 |    | 苯乙醛                 | 1.24   | -     | -     | -     | -     | -     |
| 12 |    | (E)-2-辛烯醛           | -      | 0.92  | -     | -     | 0.73  | 0.88  |
| 13 |    | 壬醛                  | 9.92   | 12.78 | 11.34 | 11.77 | 10.22 | 8.00  |
| 14 |    | (E)-2-壬烯醛           | 0.53   | -     | 0.30  | 0.33  | 0.53  | 0.36  |
| 15 |    | 癸醛                  | 0.46   | 1.37  | 0.80  | 0.95  | 0.68  | 0.58  |
| 16 |    | 5-羟甲基糠醛             | 1.20   | -     | -     | -     | -     | -     |
| 17 |    | (Z)-2-癸烯醛           | 2.22   | 0.86  | 0.66  | 0.81  | 1.46  | 1.11  |
| 18 |    | 2-十一烯醛              | 1.34   | -     | 0.33  | 0.42  | 0.82  | -     |
| 19 |    | (E)-2-十一碳烯醛         | -      | -     | -     | -     | -     | 0.54  |
| 20 | 醇类 | (S)-( )-2-甲基-1-丁醇   | -      | -     | -     | -     | -     | 1.40  |
| 21 |    | 2-甲基丁醇              | 1.68   | 1.37  | 1.06  | -     | 1.52  | -     |
| 22 |    | 正戊醇                 | -      | 4.34  | 6.85  | 5.92  | 4.91  | 7.42  |
| 23 |    | (2R,3R)-( )-2,3-丁二醇 | 0.64   | -     | -     | -     | 0.92  | 0.50  |
| 24 |    | 2-呋喃甲醇              | 14.99  | -     | -     | -     | -     | 6.65  |
| 25 |    | 正己醇                 | -      | 3.79  | 5.03  | 6.01  | 3.03  | 5.82  |
| 26 |    | 正庚醇                 | 2.18   | 6.13  | 7.34  | 7.85  | 3.64  | -     |
| 27 |    | 1-壬烯-3-醇            | -      | 0.33  | 0.28  | 1.16  | -     | -     |
| 28 |    | 2-壬烯-1-醇            | -      | 0.41  | -     | -     | -     | -     |
| 29 |    | 2-辛炔-1-醇            | -      | -     | 0.32  | -     | -     | -     |
| 30 |    | 2-十五碳炔-1-醇          | -      | -     | -     | -     | 0.32  | -     |
| 31 |    | 正辛醇                 | 1.94   | 5.04  | 6.37  | 5.92  | 4.19  | 3.37  |
| 32 |    | 异植醇                 | -      | -     | -     | 0.40  | 0.70  | -     |
| 33 |    | 苯乙醇                 | -      | -     | -     | 0.81  | 0.04  | 0.71  |
| 34 |    | 2,6-二甲基-3-庚醇        | -      | 0.42  | -     | -     | -     | -     |
| 35 |    | 2-甲基-3-辛醇           | -      | -     | 0.53  | 0.69  | -     | 0.60  |
| 36 |    | 松油醇                 | -      | -     | -     | -     | 0.54  | 0.36  |
| 37 |    | 柏木醇                 | 0.92   | 1.66  | -     | 1.15  | 6.62  | -     |
| 38 | 酮类 | 羟基丙酮                | 5.46   | -     | -     | -     | -     | -     |

续表2

| 序号 | 种类  | 化合物   | 相对含量/% |      |      |      |      |      |
|----|-----|---|--------|------|------|------|------|------|
|    |     |   | 1号     | 2号   | 3号   | 4号   | 5号   | 6号   |
| 39 |     | 过氧化乙酰丙酮   | 4.36   | -    | -    | -    | -    | -    |
| 40 |     | 4-环戊烯-1,3-二酮  | 0.75   | -    | -    | -    | -    | -    |
| 41 |     | 3-辛烯-2-酮  | -      | 0.53 | 0.58 | 0.68 | -    | 0.60 |
| 42 |     | 2-壬酮  | -      | 0.71 | 0.39 | -    | -    | -    |
| 43 |     | 2-癸酮  | -      | -    | -    | -    | -    | 0.54 |
| 44 |     | 2-十三酮   | -      | -    | -    | -    | 0.43 | -    |
| 45 |     | 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮                         | 0.88   | -    | -    | -    | -    | -    |
| 46 |     | 4-甲基-2-己酮   | -      | 0.53 | -    | -    | -    | -    |
| 47 |     | 2-十二酮   | -      | -    | 0.27 | 0.44 | 0.30 | 0.33 |
| 48 | 酯类  | 乙酸戊酯  | 1.96   | -    | -    | -    | -    | 0.37 |
| 49 |     | 3-甲基-2-丁烯酸乙酯  | -      | -    | -    | 0.33 | -    | -    |
| 50 |     | 3-甲基-2-丁烯酸乙酯  | -      | -    | -    | -    | 0.47 | -    |
| 51 |     | 4-羟基丁酸乙酰酯   | 2.75   | -    | -    | -    | -    | -    |
| 52 |     | (E)-2-甲基-2-丁酸乙酯   | -      | -    | -    | -    | 0.49 | -    |
| 53 |     | 乙酸糠酯  | 1.16   | -    | -    | -    | -    | -    |
| 54 |     | 己酸戊酯  | -      | 0.32 | -    | -    | -    | -    |
| 55 |     | (1-羟基-2,4,4-三甲基戊-3-基)-2-甲基丙酸酯                           | -      | -    | -    | -    | 0.32 | -    |
| 56 |     | 2-甲基丙酸3-羟基-2,4,4-三甲基苯酯                                  | -      | -    | -    | -    | 0.43 | -    |
| 57 |     | 2-甲基-3-羟基-2,4,4-三甲基丙酸戊酯                                 | 0.54   | -    | -    | -    | -    | -    |
| 58 | 内酯类 | $\gamma$ -己内酯   | -      | 0.43 | 0.35 | 0.44 | 0.36 | 0.37 |
| 59 |     | 丁位十二内酯  | -      | -    | -    | 1.06 | -    | -    |
| 60 |     | 丙位辛内酯   | -      | 0.86 | 0.65 | 0.82 | 0.59 | 0.47 |
| 61 |     | $\gamma$ -壬内酯   | -      | 0.49 | 0.35 | 0.44 | 0.42 | 0.26 |
| 62 | 酸类  | (E)-2,3-二甲基丙烯酸  | 0.75   | -    | -    | -    | -    | -    |
| 63 |     | $\gamma$ -羟基丁酸  | -      | -    | -    | -    | 0.52 | 0.25 |
| 64 |     | 己酸  | -      | 2.59 | 1.84 | -    | 6.08 | -    |
| 65 |     | (2-己基环丙基)-乙酸  | -      | -    | -    | 0.34 | -    | -    |
| 66 |     | 庚酸  | -      | -    | 0.06 | -    | 0.52 | 0.77 |
| 67 |     | 辛酸  | -      | 1.78 | 1.61 | 1.30 | 1.70 | 1.28 |
| 68 |     | 洋绣球酸  | -      | -    | -    | -    | 0.43 | 0.71 |
| 69 | 烷烃类 | 5-甲基噁唑烷   | -      | -    | -    | -    | -    | 1.76 |
| 70 |     | 十三烷   | 0.65   | -    | -    | -    | 0.68 | -    |
| 71 |     | 十五烷   | 0.60   | 0.29 | 0.17 | 0.21 | -    | -    |
| 72 |     | (1S,2R,5S)-8-亚甲基-2,6,6-三甲基三环[5.3.1.01.5]十一烷             | -      | 0.50 | 0.36 | 0.48 | 1.34 | 0.53 |
| 73 |     | 十六烷   | 0.62   | -    | -    | 0.23 | 0.58 | -    |
| 74 |     | 十七烷   | -      | 0.35 | -    | -    | 0.59 | -    |
| 75 | 烯类  | 苯乙烯   | 1.69   | 3.73 | -    | -    | -    | -    |
| 76 |     | $\beta$ -榄香烯  | -      | -    | -    | -    | 0.79 | 0.19 |
| 77 |     | $\alpha$ -柏木烯   | 0.83   | 1.16 | 0.81 | 1.07 | 2.82 | 1.16 |
| 78 | 其他  | O-异丁基羟胺   | -      | -    | 2.59 | -    | 2.84 | 4.43 |
| 79 |     | 2,6-二甲基吡嗪   | 1.24   | -    | -    | -    | -    | -    |
| 80 |     | 2-正戊基呋喃   | -      | -    | -    | -    | 1.80 | -    |
| 81 |     | 6-甲基-3-辛炔   | -      | -    | -    | -    | -    | 0.29 |
| 82 |     | (R)-(+)-1-苯丙胺   | -      | -    | 1.02 | -    | -    | -    |
| 83 |     | 2-正丁基四氢呋喃   | -      | 2.54 | 2.38 | 2.67 | -    | 1.06 |
| 84 |     | (3R,4AR,8AR)-5,8a二甲基-3-丙-1-烯-2-基甲基-2,3,4,4a,7,8-六氢-1H-萘 | -      | -    | -    | -    | 0.26 | -    |

注：“-”表示未检出。

由表2可知,不同热处理压榨油茶籽油共鉴定出84种挥发性风味成分,其中醛类19种、醇类18种、酮类10种、酯类10种、内酯类4种、酸类7种、烷烃类6

种、烯类3种、其他(羟胺、吡嗪、呋喃类等)7种。

不同热处理压榨油茶籽油的挥发性风味物质种类数量及含量统计结果见表3。

表3 不同热处理压榨油茶籽油的挥发性风味物质种类数量及相对含量

| 种类  | 1号 |       | 2号 |       | 3号 |       | 4号 |       | 5号 |       | 6号 |       |
|-----|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|
|     | 数量 | 含量/%  |
| 醛类  | 12 | 53.41 | 8  | 59.68 | 9  | 58.80 | 10 | 59.58 | 13 | 49.65 | 13 | 56.95 |
| 醇类  | 6  | 22.36 | 9  | 23.50 | 8  | 27.78 | 9  | 29.91 | 11 | 25.60 | 9  | 27.65 |
| 酮类  | 4  | 11.46 | 3  | 1.76  | 3  | 1.24  | 2  | 1.12  | 2  | 0.73  | 3  | 1.48  |
| 酯类  | 4  | 6.41  | 1  | 0.32  | 0  | -     | 1  | 0.33  | 4  | 1.70  | 1  | 0.37  |
| 内酯类 | 0  | -     | 3  | 1.79  | 3  | 1.35  | 4  | 2.75  | 3  | 1.38  | 3  | 1.11  |
| 酸类  | 1  | 0.75  | 2  | 4.37  | 3  | 3.51  | 2  | 1.64  | 5  | 9.25  | 4  | 3.01  |
| 烷烃类 | 3  | 1.86  | 3  | 1.14  | 2  | 0.53  | 3  | 0.92  | 4  | 3.19  | 2  | 2.29  |
| 烯类  | 2  | 2.52  | 2  | 4.89  | 1  | 0.81  | 1  | 1.07  | 2  | 3.60  | 2  | 1.35  |
| 其他  | 1  | 1.24  | 1  | 2.54  | 3  | 5.99  | 1  | 2.67  | 3  | 4.90  | 3  | 5.78  |
| 合计  | 33 | 100   | 32 | 100   | 32 | 100   | 33 | 100   | 47 | 100   | 40 | 100   |

注:“-”表示未检出。

### 2.1.1 6种样品共同的风味成分及含量

由表2可知,有6种醛和1种醇在6种样品中都存在,使得6种油茶籽油样品具有压榨油茶籽油特有的香味。这些共同的风味成分是己醛(生油脂、青草气及苹果香味)、庚醛(水果香味)、辛醛(果子香气)、壬醛(玫瑰、橘子香气,强烈的油脂气味)、癸醛(甜香、柑橘香、蜡香、花香)、(*Z*) -2 -癸烯醛(橙子香及家禽肉香味)、正辛醇(强烈的芳香气味),其中己醛、辛醛、壬醛是6种样品中含量均较高的醛类物质,这与况小玲等<sup>[12]</sup>的报道相符。在6种样品中普遍存在的正辛醇,是一种具有强烈芳香气味的成分,在原料经高温蒸炒的1号样品和原料经80~90℃热处理15、20 min的5号和6号样品中正辛醇含量较低(相对含量分别为1.94%、4.19%、3.37%),在冷榨油样(3号)和微波短时热处理的油样(2号)以及原料经80~90℃热处理10 min的油样(4号)中正辛醇含量较高(相对含量分别为6.37%、5.04%、5.92%),表现出正辛醇相对含量随热处理强度的加大而减小的规律。因此,可以初步判断正辛醇可能是油茶籽原料中特有的一种原生态风味成分,已有油茶籽油风味研究文献中未见鉴定出正辛醇的报道。

### 2.1.2 6种样品风味成分的种类数量及含量

从表3可知:1号、2号、3号、4号样品的挥发性风味成分种类数量在32~33种,而同在80~90℃下炒料0~20 min的3号、4号、5号和6号样品的挥发性风味成分种类数量呈现先增后降的规律,5号和6号样品分别为47种和40种,这种差别可能

与热处理强度有关,预示5号样品对应的炒料15 min可能是80~90℃下的最佳炒料时间;在各类风味成分的相对含量上,醛类和醇类物质在所有样品的挥发性成分中含量均较高,两者共占74%以上(醛类49%以上、醇类22%以上),而5号样品的各类风味成分含量的极差最小,显得最为平衡和协调,预示5号样品的风味最柔和。

### 2.1.3 风味成分对6种样品的食用安全性揭示

由表2可知:1号样品中检出了大量的糠醛、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛和2-呋喃甲醇(别名“糠醇”),其相对含量分别为19.34%、6.43%、1.20%、14.99%,在5号和6号样品中也检出了少量糠醛(相对含量分别为1.14%和0.43%)、6号样品还检出了2-呋喃甲醇(相对含量6.65%),其他样品中均未检出这些风味成分;同时,1号样品检出的挥发性风味成分中,糠醛的相对含量最高(19.34%),2-呋喃甲醇次之(14.99%)。由于1号样品是经过沸水(100℃)汽蒸1 h处理,5号和6号样品虽然其热处理温度只有80~90℃,但其热处理时间分别达15 min和20 min,说明热处理强度(温度、时间)对糠醛及其衍生物(5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛和2-呋喃甲醇)的产生具有决定性作用。这是由于温度较高或时间较长的热处理方式(特别是传统的蒸炒工艺)提供高温高湿条件,从而发生糖的热降解或美拉德反应而生成此类化合物<sup>[13]</sup>。由于糠醛会使暴露在空气中的油色加深变成棕红色,糠醛和5-羟甲基糠醛还影响食用安全<sup>[14]</sup>,2-呋喃甲醇具有特殊的苦辣气味,还是可燃

助燃的危害品(爆炸极限1.8%~16.3%),因此可以推测,1号和6号样品存在食用安全隐患和生产安全隐患,而2号、3号、4号、5号样品不存在这些隐患。故在实际生产中应严格控制热处理温度和时间,避免糠醛、5-羟甲基糠醛和2-呋喃甲醇等物质的产生。

## 2.2 电子鼻检测结果

### 2.2.1 传感器对6种压榨油茶籽油风味的响应差异

采用电子鼻的如表4所列10个传感器对6种不同热处理压榨油茶籽油进行感官风味评价,得到各传感器对6种压榨油茶籽油风味的响应值,结果如图1所示。

表4 PEN3电子鼻的标准传感器的功能

| 传感器序号 | 传感器名称 | 敏感物质              | 参考物质             | 检测限/(mg/kg) |
|-------|-------|-------------------|------------------|-------------|
| R1    | W1C   | 芳香成分              | 甲苯               | 10          |
| R2    | W5S   | 氮氧化物              | NO <sub>2</sub>  | 1           |
| R3    | W3C   | 氨水、芳香类化合物         | 苯                | 1           |
| R4    | W6S   | 对氢气有选择性           | H <sub>2</sub>   | 0.1         |
| R5    | W5C   | 烷烃、芳香类化合物及极性小的化合物 | 丙烷               | 1           |
| R6    | W1S   | 甲烷                | CH <sub>4</sub>  | 100         |
| R7    | W1W   | 硫化物、含硫有机化合物       | H <sub>2</sub> S | 1           |
| R8    | W2S   | 乙醇及部分芳香族化合物       | CO               | 100         |
| R9    | W2W   | 芳香族化合物、有机硫化物      | H <sub>2</sub> S | 1           |
| R10   | W3S   | 烷烃                | CH <sub>4</sub>  | 100         |

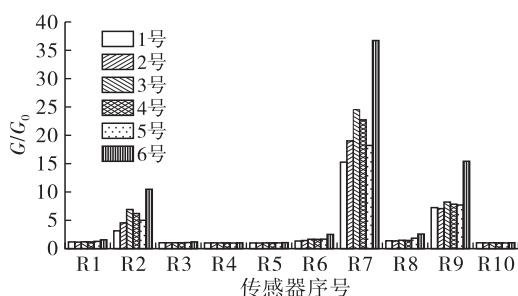


图1 10个传感器对6种不同热处理压榨油茶籽油的响应值

由图1结合表4可见,电子鼻的10个传感器对6种压榨油茶籽油样品的响应值都呈现出基本相同的趋势,其中对各油样响应值最大的3个传感器都是R2、R7、R9(检出限均为1 mg/kg),而且响应值都呈现R7>R9>R2的规律,说明6种压榨油茶籽油样品的主要风味成分依次是R7(含硫有机化合物)、R9(芳香族化合物)、R2(氮氧化物)敏感物质。这3个传感器中R2和R7对各油样的响应值之间

存在明显差异,说明利用电子鼻传感器R2和R7可以很好地区分不同热处理压榨油茶籽油的风味差异。

### 2.2.2 不同热处理压榨油茶籽油挥发性成分的主成分分析

采用电子鼻自带的WinMuster软件对不同热处理压榨油茶籽油的挥发性成分进行主成分分析,结果见图2。

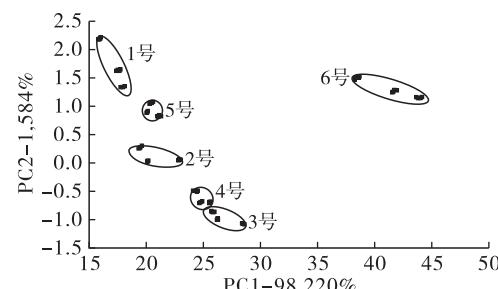


图2 不同热处理压榨油茶籽油挥发性成分的主成分分析

从图2可以看出,第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)的贡献率分别为98.220%和1.584%,总贡献率为99.804%,说明PC1和PC2可以代表样品的整体信息<sup>[15]</sup>。除了3号和4号样品有极少部分重叠外,其他样品均分布于各自独立的区域,说明电子鼻主成分分析法能较好地区分不同热处理压榨油茶籽油的挥发性风味物质<sup>[16]</sup>。

各样品在PCA图上的分布有一定规律:在PC1轴上,从左往右信息点依次为1号、5号、2号、4号、3号、6号;在PC2轴上,从上往下信息点依次为1号、6号、5号、2号、4号、3号;原料经蒸炒处理的1号样品在PCA图左上方,原料经80~90℃炒料20 min的6号样品在右上方。随着榨油机自动炒料时间的延长(0~20 min),样品信息点在PC2轴上不断向上移动,同时感官评价的实际风味也是逐渐增强的,说明PC2轴越往上,对应的第二主成分越强烈;但在PC1轴上6号样品的位置没有延续3号、4号和5号样品呈现的位置规律(即炒料时间越长越靠近坐标轴原点),说明在相同的温度(80~90℃)下,随着炒料时间在一定范围内(0~15 min)的延长,美拉德反应所生成的挥发性风味强度有所增加,但是炒料时间过长,超过15 min以后,可能伴随着油料中水分含量降低到某个临界值以后,美拉德反应受到一定程度的抑制,所生成的挥发性风味强度显著减少,从而导致6号样品与3号、4号和5号样品间的风味差异,说明自动炒料过程中存在临界炒料时间(15 min)。表3中3号、4号、5号和6号样品的挥发性风味成分种类数量(分别为32、33、47、

40 种)也印证了这一规律,即炒料时间过长会降低美拉德反应所生成的挥发性风味成分种类数量。

### 3 结 论

(1) 6 种不同热处理压榨油茶籽油的挥发性风味成分主要为醛类、醇类物质,其中醛类占 49% 以上,醇类占 22% 以上,两者共占 74% 以上。醛类组分中的己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、(Z)-2-癸烯醛和醇类组分中的正辛醇 7 个组分是 6 种不同热处理压榨油茶籽油的共同风味物质,它们的存在使 6 种油样具有压榨油茶籽油特有的香味。其中,正辛醇是从油茶籽油风味物质中鉴定出的一种油茶籽原生态风味成分,其相对含量随油料热处理强度的增强而减小。

(2) 油茶籽经传统蒸炒工艺处理后的压榨油茶籽油中会产生大量的糠醛及其衍生物(5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛和 2-呋喃甲醇),经 80~90℃ 热处理 20 min 后的压榨油茶籽油中也会产生大量的糠醛衍生物(2-呋喃甲醇),而冷榨、微波热处理以及 80~90℃ 热处理 10~15 min 后的油茶籽油中没有这些物质。由于这些物质会使产品具有特殊的刺激性气味或特殊的苦辣气味,并影响食用安全和生产存储安全,因此在实际生产中应严格控制热处理温度和时间,避免糠醛、5-羟甲基糠醛和 2-呋喃甲醇等物质的产生。

(3) HS-SPME-GC-MS 分析表明,在 80~90℃ 下炒料 15 min 所得的压榨油茶籽油同时具有风味成分种类数量多、风味协调柔和、食用安全和生产安全等优势;电子鼻技术分析表明,6 种不同热处理压榨油茶籽油之间具有明显的气味差异,其中,在 80~90℃ 下自动炒料过程中存在的临界炒料时间是 15 min。两种检测分析方法都表明,在 80~90℃ 下自动炒料 15 min 是油茶籽压榨法制油前的最佳热处理方式。

(4) 综合考虑油茶籽油风味、安全品质及生产成本,智能控温 80~90℃ 下自动炒料 15 min 可以制得比传统蒸炒工艺更加食用安全、风味浓郁而柔和的浓香油茶籽油。

### 参考文献:

- [1] 李远发,胡灵,王凌晖,等.油茶资源研究利用现状及其展望[J].广西农业科学,2009,40(4):450~454.
- [2] 汤富彬,沈丹玉,刘益华,等.油茶籽油和橄榄油中主要化学成分分析[J].中国粮油学报,2013,28(7):108~113.
- [3] 吴浪,徐俐,谢靖,等.不同炒制温度对菜籽毛油挥发性风味物质的影响[J].中国油脂,2012,37(11):39~43.
- [4] 蒋卓芳,刘劲芸,徐世涛,等.微波预处理菊苣根提取物挥发性成分分析[J].食品工业,2018,39(10):213~216.
- [5] SODEIF A D. Effect of pretreatment with microwaves on oxidative stability and nutraceuticals content of oil from rapeseed[J]. Food Chem, 2010,121(4):1211~1215.
- [6] 罗凡,郭少海,费学谦,等.压榨条件对油茶籽毛油挥发性成分及品质的影响[J].中国粮油学报,2015,30(4):61~66.
- [7] 韩小苗,吴苏喜,吴美芳,等.不同工艺制取的油茶籽油挥发性风味成分分析[J].中国油脂,2018,43(1):39~42.
- [8] 李梓铭,汤萍,刘建兵,等.不同加工方式油茶籽油挥发性风味成分聚类分析[J].食品工业科技,2019,40(17):276~279.
- [9] LETRICIA B P. Assessment of volatile fingerprint by HS-SPME/GC-qMS and E-nose for the classification of cocoa bean shells using chemometrics[J]. Food Res Int, 2019,123(5):684~696.
- [10] 何东平,相海.油茶籽加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,2015:9.
- [11] 陆少兰,谭传波,郝泽金,等.微波预处理-超临界 CO<sub>2</sub>萃取牡丹籽油的工艺研究[J].中国油脂,2015,40(5):9~13.
- [12] 况小玲,徐俐,张红梅.不同加工工艺对油茶籽油风味物质的影响[J].中国粮油学报,2012,27(6):89~93.
- [13] LUO F. Maillard reaction derived from oil-tea camellia seed through roasting[J]. J Sci Food Agric, 2019,99(11):5000~5007.
- [14] 张玉玉,宋弋,李全宏.食品中糠醛和 5-羟甲基糠醛的产生机理、含量检测及安全性评价研究进展[J].食品科学,2012,33(5):275~280.
- [15] 吴婧娜,路海霞,刘智禹,等.用电子鼻和 SPME-GC-MS 分析鲍鱼熟制前后挥发性风味物质的变化[J].大连海洋大学学报,2016,31(4):431~437.
- [16] 张谦益,包李林,熊巍林,等.电子鼻在两种类型浓香菜籽油识别中的应用[J].中国油脂,2018,43(10):144~146.