

油脂化学

不同工艺制取的茶籽油挥发性风味成分分析

韩小苗¹, 吴苏喜^{1,2}, 吴美芳¹, 刘琼³

(1. 长沙理工大学 化学与生物工程学院, 长沙 410114;

2. 湖南博邦农林科技股份有限公司, 湖南 常德 415700; 3. 湖南克明面业股份有限公司, 长沙 410114)

摘要:采用顶空-气-质联用(HS-GC-MS)技术对5种不同工艺制取的茶籽油挥发性风味成分进行了分析鉴别。结果显示:茶籽油的风味是由多种成分共同作用的结果,其挥发性成分主要有醛类、烷烃类、醇类、酮类、酸类、酯类、烯类等;其主要挥发性风味成分有正壬醛、正己醛、(E)-2-癸烯醛、2-十一烯醛、正辛醛、正庚醛、正庚烷、正戊烷等;不同工艺制取的茶籽油的挥发性风味成分在种类及含量方面都存在一定的差异,这也导致了不同工艺制取的茶籽油风味浓淡上的差异。

关键词:茶籽油;挥发性风味成分;顶空-气-质联用

中图分类号:TQ646;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)01-0039-04

Detection of volatile flavor compounds in oil-tea camellia seed oils prepared by different processes

HAN Xiaomiao¹, WU Suxi^{1,2}, WU Meifang¹, LIU Qiong³

(1. School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2. Hunan Bobang Agriculture and Forestry Science and Technology Co., Ltd., Changde 415700, Hunan, China; 3. Keming Noodle Manufacturing Co., Ltd., Changsha 410114, China)

Abstract: The volatile flavor compounds in oil-tea camellia seed oils prepared by five different processes were identified by headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS). The results showed that the flavor of oil-tea camellia seed oil was a combination of many compounds. The main volatile compounds were aldehydes, alkanes, alcohols, ketones, acids, esters and alkene, and the main volatile flavor compounds were nonanal, hexanal, (E)-2-decenal, 2-undecenal, octanal, heptanal, heptane and pentane etc. There was a certain difference in kinds and contents of volatile flavor compounds in oil-tea camellia seed oils prepared by different processes, which influenced the flavor of oil-tea camellia seed oils.

Key words: oil-tea camellia seed oil; volatile flavor compound; HS-GC-MS

当前,我国茶籽油的制取方法主要有热榨法、冷榨法、浸出法、水代法、超临界 CO₂ 流体萃取(SCFE)法。由于不同工艺制取的茶籽油的挥发性风味成分在种类及含量方面都存在一定的差异,导

致了不同工艺制取的茶籽油风味浓淡上的差异^[1]。

油脂风味成分的检测方法主要有顶空-气-质联用(HS-GC-MS)技术、顶空-固相微萃取-气-质联用(HS-SPME-GC-MS)技术、气相色谱-吸嗅(GC-O)技术、电子鼻(Enose)技术^[2-5]。采用HS-GC-MS技术对茶籽油样品的挥发性成分进行分析,前处理简单,既发挥了色谱法的高分离能力,又具有质谱法的高鉴别能力^[6]。王茜茜等^[7]利用HS-GC-MS技术分析一级菜籽油在储藏期间挥发性成分变化,发现含量变化较为明显的挥发

收稿日期:2017-04-26;修回日期:2017-09-12

基金项目:湖南省科技计划项目(2016NK2136)

作者简介:韩小苗(1992),女,在读硕士,研究方向为粮油加工与开发(E-mail)1309926479@qq.com。

通信作者:吴苏喜,教授,硕士生导师(E-mail)wsx6524@163.com。

性成分是丙烯醛、己醛、庚醛、壬醛、(E, E)-2, 4-庚二烯醛等。姚佳宁等^[8]采用 HS-SPME-GC-MS 对黔产两种茶籽油香气成分进行分析, 考察茶籽油香气品质。

本实验采用 HS-GC-MS 技术对热榨法、冷榨法、浸出法、水代法、SCFE 法制取的茶籽油的挥发性风味成分进行鉴定, 分析 5 种不同工艺制取的茶籽油的挥发性成分及其差别, 可为茶籽油制取工艺的优选、质量的评定和风味的提升提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

热榨、冷榨、浸出精炼茶籽油, 由湖南博邦农林科技有限公司提供; 水代法制取的茶籽油、SCFE 法萃取的茶籽油, 由长沙理工大学茶油科学研究所提供; 所有茶籽油样品均符合 GB 11765—2003 中压榨一级油茶籽油质量要求。7890A-7000B GC-MS 气质联用仪(配有 NIST11 标准质谱库), 7694E 顶空取样器, 25 mL 顶空瓶(带聚四氟乙烯隔垫), 均由 Agilent 公司制造。

1.2 实验方法

1.2.1 HS-GC-MS 分析测定

设定 HS 参数: 称取 8.0 g 茶籽油样品于 25 mL

顶空瓶中, 铝盖封口, 放入 Agilent 7694E 顶空取样器中, 平衡温度 150 °C, 平衡时间 20 min, 定量管温度 180 °C, 输送线温度 200 °C, 载气为氦气, 进样时间 1 min。

设定 GC 检测参数: 色谱柱为 HP-5 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 采用程序升温, 起始温度 35 °C, 保持 2 min, 以 5 °C/min 升温至 180 °C, 保持 20 min; 载气为高纯氦气; 流速 0.8 mL/min; 分流比 1:1; 进样口温度 260 °C。

设定 MS 检测参数: 离子源为电子轰击(EI); 离子源温度 230 °C; 传输线温度 280 °C; 四级杆温度 150 °C; 电子能量 70 eV; 扫描范围 30~500 amu。

1.2.2 数据处理

实验数据采用 MassHunter 数据软件处理, 利用计算机检索 NIST11 标准质谱库, 获得未知化合物与质谱库中已知化合物的匹配度, 匹配度大于 75 即初步确定未知物为该物质, 各种化合物的相对含量采用峰面积归一化法计算。

2 结果与分析

经综合分析鉴定, 本实验从热榨法、冷榨法、浸出法、水代法、SCFE 法制取的 5 种茶籽油中共鉴定出 42 种挥发性风味成分, 结果见表 1。

表 1 不同工艺制取的茶籽油中挥发性风味成分及相对含量

峰号	保留时间/min	挥发性风味成分	相对含量/%				
			热榨茶籽油	冷榨茶籽油	浸出茶籽油	水代茶籽油	SCFE 茶籽油
1	3.612	乙醛	5.75	-	3.45	4.96	2.44
2	3.822	二甲醚	1.93	1.34	-	-	6.48
3	3.981	丙烯醛	-	1.14	1.17	2.16	1.20
4	4.046	正戊烷	9.77	3.23	3.37	6.75	2.74
5	4.241	甲酸	-	1.52	1.07	1.74	-
6	4.287	乙酸甲酯	-	-	-	-	0.54
7	4.542	异丁醛	1.01	-	-	-	-
8	4.782	3-甲基戊烷	0.46	-	-	-	-
9	4.977	乙酸	7.79	3.89	-	-	-
10	5.927	异戊醛	2.86	0.38	-	-	-
11	6.079	苯	-	-	-	-	5.80
12	6.119	正己烷	1.53	0.67	1.44	1.16	-
13	6.600	2-戊酮	-	0.69	-	0.28	-
14	6.651	正庚烯	0.31	-	-	0.36	-
15	6.845	正庚烷	5.66	5.13	5.64	6.12	-
16	7.878	2-甲基-1-丁醇	1.73	0.37	-	-	-
17	8.695	正戊醇	1.61	1.14	1.16	2.27	1.94
18	9.355	2-己酮	-	-	-	-	0.46
19	9.357	正庚酸	-	2.54	-	-	-
20	9.365	乙酸辛酯	0.41	-	0.55	-	-
21	9.646	正己醛	14.85	12.63	12.50	21.25	11.63
22	11.395	(E)-2-己烯醛	0.30	0.29	0.18	0.26	0.32

续表 1

峰号	保留时间/min	挥发性风味成分	相对含量/%				
			热榨茶籽油	冷榨茶籽油	浸出茶籽油	水代茶籽油	SCFE 茶籽油
23	11.904	正己醇	0.33	0.33	-	2.65	0.39
24	12.604	2-庚酮	-	1.30	0.77	1.49	-
25	12.692	苯乙烯	1.37	-	-	-	0.47
26	12.968	正庚醛	3.37	4.52	4.58	3.79	4.21
27	14.826	(E)-2-庚烯醛	2.17	2.18	2.63	2.63	2.67
28	15.052	苯甲醛	0.26	-	-	-	-
29	15.254	正庚醇	1.24	1.64	1.69	2.03	2.08
30	15.575	1-烯-3-辛醇	0.70	1.38	0.64	1.67	0.69
31	15.946	2-辛酮	-	2.03	0.98	0.89	-
32	15.999	2-戊基呋喃	1.38	0.47	1.62	2.42	1.88
33	16.346	正辛醛	5.28	7.80	7.92	6.51	7.14
34	18.159	(E)-2-辛烯醛	0.79	1.24	1.68	0.95	1.33
35	18.513	正辛醇	1.51	2.30	2.48	2.18	2.77
36	19.590	正壬醛	10.87	16.95	17.33	11.39	15.92
37	21.322	(Z)-2-壬烯醛	0.62	1.15	1.31	0.66	1.39
38	22.660	癸醛	-	0.43	0.48	0.34	0.52
39	24.299	(E)-2-癸烯醛	5.87	9.91	10.73	5.78	10.41
40	25.237	2-己基呋喃	1.36	-	1.60	-	1.85
41	25.873	(E,E)-2,4-癸二烯醛	1.47	1.63	1.68	1.88	2.38
42	27.112	2-十一烯醛	5.44	9.78	11.35	5.43	10.35

注：“-”表示未检出。下同。

由表 1 可知,5 种茶籽油中共检测出 42 种挥发性风味成分,其中醛类 17 种、醇类 6 种、酮类 4 种、烷烃类 4 种、酸类 3 种、酯类 2 种、烯类 2 种、其他 4 种,这与其他植物油的报道有类似的地方^[9-12]。这

些挥发性风味成分对茶籽油风味的贡献不同,茶籽油特有的风味不是由一种或几种成分来体现,而是由多种成分协同作用产生的。表 2 为不同工艺制取的茶籽油各类挥发性风味成分及含量。

表 2 不同工艺制取的茶籽油中各类挥发性风味成分的含量 %

挥发性成分类型	热榨茶籽油	冷榨茶籽油	浸出茶籽油	水代茶籽油	SCFE 茶籽油
醛类	60.91	70.03	76.99	67.99	71.91
醇类	7.12	7.16	5.97	10.8	7.87
酮类	-	4.02	1.75	2.66	0.46
烷烃类	17.42	9.03	10.45	14.03	2.74
酸类	7.79	7.95	1.07	1.74	-
酯类	0.41	-	0.55	-	0.54
烯类	1.68	-	-	0.36	0.47
其他	4.67	1.81	3.22	2.42	16.01

由表 2 可知,5 种不同工艺所得到的挥发性风味成分的种类有所不同,说明不同提取工艺都或多或少地影响了茶籽油的风味成分。

结合表 1、表 2 可知,热榨法制取的茶籽油中检测到 32 种挥发性风味成分,其中醛类 15 种、醇类 6 种、烷烃类 4 种、烯类 2 种、酸类 1 种、酯类 1 种、其他 3 种,其含量分别为 60.91%、7.12%、17.42%、1.68%、7.79%、0.41%、4.67%;此法制取的茶籽油的挥发性风味成分相对含量排名前 10 位的依次为正己醛、正壬醛、正戊烷、乙酸、(E)-2-癸烯醛、乙醛、正庚烷、2-十一烯醛、正辛醛、正庚醛,占总化合

物的 74.65%。

冷榨法制取的茶籽油中检测到 31 种挥发性风味成分,其中醛类 14 种、醇类 6 种、酮类 3 种、烷烃类 3 种、酸类 3 种、其他 2 种,其含量分别为 70.03%、7.16%、4.02%、9.03%、7.95%、1.81%;此法制取的茶籽油挥发性风味成分相对含量排名前 10 位的依次为正壬醛、正己醛、(E)-2-癸烯醛、2-十一烯醛、正辛醛、正庚烷、正庚醛、乙酸、正戊烷、正庚酸,占总化合物的 76.38%。

浸出法制取的茶籽油中检测到 27 种挥发性风味成分,其中醛类 14 种、醇类 4 种、烷烃类 3 种、酮类 2

种、酸类 1 种、酯类 1 种、其他 2 种,其含量分别为 76.99%、5.97%、10.45%、1.75%、1.07%、0.55%、3.22%;此法制取的茶籽油挥发性风味成分相对含量排名前 10 位的依次为正壬醛、正己醛、2-十一烯醛、(E)-2-癸烯醛、正辛醛、正庚烷、正庚醛、乙醛、正戊烷、(E)-2-庚烯醛,占总化合物的 79.50%。

水代法制取的茶籽油中检测到 28 种挥发性风味成分,其中醛类 14 种、醇类 5 种、酮类 3 种、烷烃类 3 种、酸类 1 种、烯类 1 种、其他 1 种,其含量分别为 67.99%、10.80%、2.66%、14.03%、1.74%、0.36%、2.42%;此法制取的茶籽油挥发性风味成分相对含量排名前 10 位的依次为正己醛、正壬醛、正戊烷、正辛醛、正庚烷、(E)-2-癸烯醛、2-十一烯醛、乙醛、正庚醛、正己醇,占总化合物的 74.61%。

SCFE 法制取的茶籽油中检测到 27 种挥发性风味成分,其中醛类 14 种、醇类 5 种、酮类 1 种、烷烃类 1 种、酯类 1 种、烯类 1 种、其他 4 种,其含量分别为 71.91%、7.87%、0.46%、2.74%、0.54%、0.47%、16.01%;此法制取的茶籽油挥发性风味成分相对含量排名前 10 位的依次为正壬醛、正己醛、(E)-2-癸烯醛、2-十一烯醛、正辛醛、二甲醚、苯、正庚醛、正辛醇、正戊烷,占总化合物的 77.45%。

5 种工艺制取的茶籽油的挥发性风味成分各自存在着一定的相似成分,但在挥发性风味成分的种类与含量上存在着明显的差别,热榨法制取的茶籽油中检测出的挥发性风味成分种类相对较多,可能是在压榨温度条件下,有部分油脂氧化分解产生的;浸出法制取的茶籽油挥发性风味成分的种类相对较少,可能是与茶籽油制取工艺过程中温度条件、美拉德反应程度、制取工艺复杂程度有关;冷榨法和水代法制取茶籽油的条件相对温和,较大地保留了茶籽油原有的香味成分,但水代法提取温度高于冷榨法,可能造成烷烃类和醇类物质相对较高;SCFE 法提取的茶籽油中杂环类成分均较高于其他提取法,这可能是由于超临界条件下油脂分解产生的。

3 结论

采用顶空-气-质联用技术对茶籽油检测得出茶籽油挥发性风味成分为醛类、烷烃类、醇类、酮类、酸类、酯类、烯类等,茶籽油主要挥发性风味成分有正壬醛、正己醛、(E)-2-癸烯醛、2-十一烯醛、正辛醛、正庚醛、正庚烷、正戊烷等。其中醛类物质占 70% 左右,说明醛类为茶籽油的风味做出了主要贡献。

采用顶空-气-质联用技术对热榨法、冷榨法、浸出法、水代法、SCFE 法制取的茶籽油检测得出不

同工艺制取茶籽油的挥发性风味成分各自存在着一定的相似成分,但挥发性风味成分的种类及含量存在明显的差别,其中热榨法制取的茶籽油中检测出的挥发性风味成分种类相对较多,浸出法制取的茶籽油挥发性风味成分的种类相对较少,水代法和冷榨法制取茶籽油的条件相对温和,较大地保留了茶籽油原有的香味成分,而 SCFE 法制取的茶籽油中杂环类成分相对较高;综上这些可能是导致了不同工艺制取茶籽油风味浓淡上差异的主要原因。

参考文献:

- [1] 周琦, 邓乾春, 杨涓, 等. 加工工艺对山茶籽油理化品质及活性成分的影响[J]. 中国油脂, 2014, 39(1): 1-5.
- [2] ESCUDEROS M E. Olive oil aroma evaluation by gas chromatographic method: a critical review[J]. Critical Rev Anal Chem, 2011, 41(1): 70-80.
- [3] CONTINI M, ESTI M. Effect of the matrix volatile composition in the headspace solid-phase microextraction analysis of extra virgin olive oil[J]. Food Chem, 2006, 94(1): 143-150.
- [4] MACHIELS D, VAN RUTH S M, POSTHUMUS M A, et al. Gas chromatography-olfactometry analysis of the volatile compounds of two commercial Irish beef meats[J]. Talanta, 2003, 60(4): 755-764.
- [5] RODRIGUEZ S D, MONGE M E, OLIVIERI A C, et al. Time dependence of the aroma pattern emitted by an encapsulated essence studied by means of electronic noses and chemometric analysis[J]. Food Res Int, 2010, 43(3): 797-804.
- [6] 钱敏, 刘坚真, 白卫东, 等. 食品风味成分仪器分析技术研究进展[J]. 食品与机械, 2009, 25(4): 177-181.
- [7] 王茜茜, 易起达, 袁建, 等. 顶空-气质联用分析一级菜籽油储藏期间挥发性成分变化[J]. 食品科技, 2013(1): 187-190.
- [8] 姚佳宁, 王道平, 潘卫东, 等. SPME-GCMS 对黔产茶油香气成分的分析[J]. 粮油食品科技, 2014, 22(2): 64-66.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 龙奇志, 黄永辉, 钟海雁, 等. 茶油挥发性成分的固相微萃取-气相色谱-质谱分析[J]. 中国食品学报, 2009, 9(3): 187-194.
- [12] 唐晓丹, 秦早, 杨冉, 等. 不同香型芝麻油中挥发性风味成分的研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(6): 87-90.