

基于 GC-IMS 技术分析湿提和热榨油茶籽油风味的差异

夏纯凤¹, 吴苏喜^{1,2,3}, 王彦心¹, 张科红², 袁成华³

(1. 长沙理工大学食品与生物工程学院, 长沙 410114; 2. 郑州远洋油脂工程技术有限公司, 郑州 450000;
3. 湖南康多利油脂有限公司, 湖南 常德 415700)

摘要:为探究不同工艺对油茶籽油风味的影响,采用气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)技术对湿提和热榨油茶籽油风味物质进行分析。结果表明:湿提和热榨油茶籽油中均鉴定出32种风味物质;醛类是湿提和热榨油茶籽油主要的风味成分,其在湿提和热榨油茶籽油含量分别为62.62%和70.52%;湿提和热榨油茶籽油风味成分差异主要在于醛类和醇类物质含量,湿提油茶籽油的醇类和酯类物质含量高于热榨油茶籽油,糠醛含量(1.96%)远低于热榨茶籽油(11.18%);通过主成分分析和样品间相似度分析比较,两种工艺油茶籽油整体风味差异明显。湿提油茶籽油可能具有比热榨油茶籽油更柔和的风味和更安全的食用价值。

关键词:湿提;热榨;油茶籽油;气相色谱-离子迁移谱;风味差异

中图分类号:TQ645.1;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)05-0141-05

Flavor difference between wet extracted and hot-pressed oil-tea camellia seed oils based on GC-IMS

XIA Chunfeng¹, WU Suxi^{1,2,3}, WANG Yanxin¹, ZHANG Kehong², YUAN Chenghua³

(1. College of Food and Bio-Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 2. Zhengzhou Yuanyang Oil Engineering Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;
3. Hunan Kangduoli Oil Co., Ltd., Changde 415700, Hunan, China)

Abstract: In order to explore the influence of different processes on the flavor of the oil-tea camellia seed oil, gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) was used to analyze the difference of flavor substances between wet extracted and hot-pressed oil-tea camellia seed oil. The results showed that 32 flavor substances were detected in both oil-tea camellia seed oils. Aldehydes were the main flavor components, accounting for 62.62% and 70.52% in wet extracted and hot-pressed oil-tea camellia seed oil, respectively. The difference of flavor components between the two kinds of oil-tea camellia seed oil mainly lied in the content of aldehydes and alcohols. The content of alcohols and esters in wet extracted oil-tea camellia seed oil was higher than that in hot-pressed oil-tea camellia seed oil. The furfural content in wet extracted oil-tea camellia seed oil (1.96%) was much lower than that in hot-pressed oil-tea camellia seed oil (11.18%). Through PCA and similarity analysis between samples, the overall flavor of the two oil-tea camellia seed oils was significantly different. In conclusion, wet-extracted oil-tea camellia seed oil has softer flavor and safer edible value than hot-pressed oil-tea camellia seed oil.

收稿日期:2022-03-28;修回日期:2023-01-05

基金项目:郑州市第三批“智汇郑州*1125聚才计划”创新领军人才项目(郑政2018-45号)

作者简介:夏纯凤(1998),女,在读硕士,研究方向为油茶利用加工(E-mail)1765587334@qq.com。

通信作者:吴苏喜,教授,博士(E-mail)wsx6524@163.com。

Key words: wet extraction; hot-pressing; oil-tea camellia seed oil; gas chromatography-ion mobility spectrometry; flavor difference

油茶籽油因单不饱和脂肪酸含量高和丰富的营

养伴随物而受到市场的青睐,同时其风味物质亦是广大消费者关注的热点。风味成分对油脂的整体香气起关键作用^[1],也是决定消费者选择倾向的重要因素之一。油脂风味的形成与生产工艺密切相关^[2]。热榨法在压榨前进行热处理,具有改善油脂风味并提高油脂产率等优势^[3],是制备油茶籽油常用的方法。热榨法工艺简单,可满足油茶籽油风味浓郁的需求,其风味物质的种类和相对含量明显高于其他方法^[4]。湿提法提油技术是基于亲水化合物之间的内聚力而研发出的一种食用油提取新技术,无废水、乳化和溶剂残留等问题,不需要高温高压条件^[5]。近年来,油脂风味成分的研究引起学者的广泛关注,目前对油茶籽油加工工艺与风味成分的研究已有相关报道^[6-8],但是关于湿提油茶籽油风味成分的研究鲜有报道。

气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)分析技术已经涉及油脂加工领域^[9-10],其集合了GC高效分离检测痕量气体和IMS快速响应表征化学离子的优势,具备将化合物进行二维分离的能力,可适用于风味物质的痕量检测^[11-12]。本文利用GC-IMS技术对湿提和热榨油茶籽油的风味物质组成进行了对比分析,以期对湿提油茶籽油产品升级、工业化生产和品质控制提供一定的理论指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

油茶籽仁:于2019年11月下旬从湖南康多利油脂有限公司购得油茶鲜果,经晾晒开裂后人工选籽,在适宜温度下烘干、去壳,得到油茶籽仁[含水率为8.28%、含油率为44.51%(干基)]。所用试剂或化学药品均为市售分析纯。

FlavourSpec[®]风味分析仪(自动顶空进样),德国G. A. S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 湿提油茶籽油的制取

将油茶籽仁在65℃下烘3h后冷却至室温,再用粉碎机粉碎(经检测,粉碎后油茶籽仁的含水率为4.46%)、研磨、过0.075mm(200目)筛,得到油茶籽仁粉。称取适量油茶籽仁粉置于离心管内,按料液比5:1加入质量分数5%的食盐水溶液,在60℃水浴中加热并持续搅拌40~50min,可观察到游离油析出,而固体颗粒则逐步聚集、凝结成团而难以搅动,倒出游离油;将装有聚集性亲水颗粒团的离心管在4000r/min条件下离心30min,取出上清油相,重复离心3次,汇集上清油相,与先前倒出的游

离油合并。

1.2.2 热榨油茶籽油的制取

热榨油茶籽油的制取工艺为油茶籽仁→烘干→粉碎→蒸炒→压榨→离心分离→热榨油。其中:烘干温度控制在65℃左右,将油茶籽仁水分降至5%以下;采用ZYJ-9018型全自动螺旋榨油机自动炒料20min(智能芯片控温80~90℃)和压榨。

1.2.3 GC-IMS法测定油茶籽油的风味物质

1.2.3.1 GC-IMS检测条件

单元分析时间40min;FS-SE-54-CB-1色谱柱(15m×0.53mm);柱温60℃;载气/漂移气为N₂,载气/漂移气流量见表1;IMS温度45℃;孵化温度40℃;孵化时间15min;进样量200μL;进样针温度85℃;孵化转速500r/min。每个样品做3个平行检测。

表1 载气/漂移气流量

| 时间/min | 漂移气流量/(mL/min) | 载气流量/(mL/min) |
|--------|----------------|---------------|
| 0 | 150 | 2 |
| 2 | 150 | 2 |
| 10 | 150 | 10 |
| 20 | 150 | 100 |
| 40 | 150 | 150 |

1.2.3.2 风味物质分析

利用仪器配套的分析软件包括VOCal和3款插件(Reporter, Gallery Plot, Dynamic PCA),分别从不同角度对样品进行分析。VOCal:用于谱图和数据的定性定量,应用软件内置的NIST数据库和IMS数据库对物质进行定性分析,图中每一个点代表一种挥发性有机物,对其建立标准曲线后可进行定量分析。Reporter插件:直接对比样品之间谱图的差异(三维谱图、二维俯视图和差异谱图)。Gallery Plot插件:对比指纹图谱,直观且定量地比较不同样品之间挥发性有机物的差异。Dynamic PCA插件:动态主成分分析(PCA)和相似度分析。

2 结果与分析

2.1 不同工艺油茶籽油的GC-IMS谱图差异对比分析

GC-IMS能根据风味物质在气相色谱柱中的保留时间(Y轴)、离子化合物在IMS漂移管中的相对迁移时间(X轴)、离子峰信号强度(Z轴)生成三维谱图(图1),并能经过软件处理得到二维俯视图(图2)和差异谱图(图3)。整个图背景为蓝色,红色竖线为RIP峰(反应离子峰,经归一化处理);RIP峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物。颜色代

表物质的含量,白色表示含量较低,红色表示含量较高,颜色越深表示含量越高。

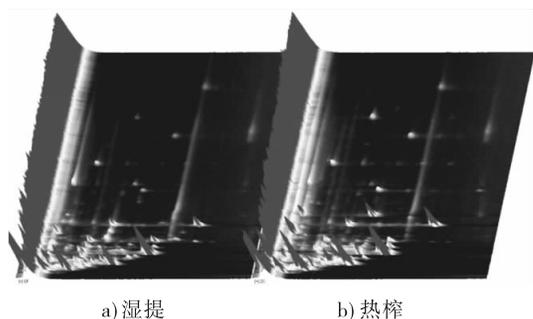


图1 不同工艺油茶籽油中风味物质的GC-IMS三维谱图

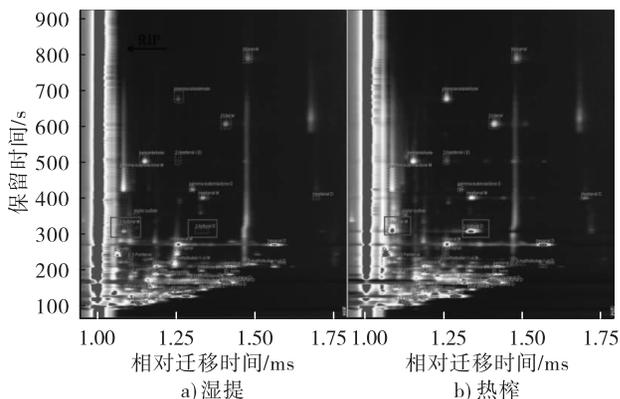


图2 不同工艺油茶籽油中风味物质的GC-IMS二维俯视图

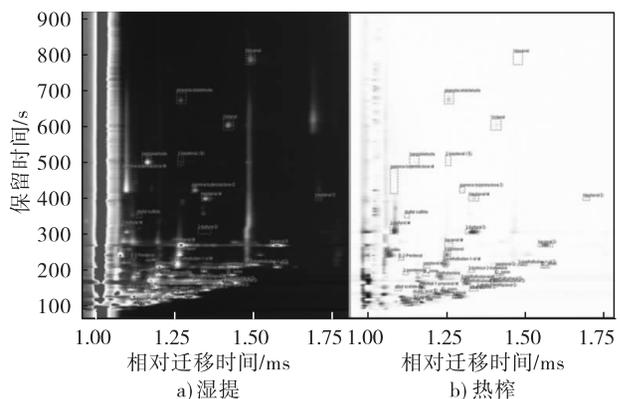


图3 不同工艺油茶籽油中风味物质的GC-IMS差异谱图

由图1可知,两种工艺油茶籽油中的风味物质较为相似,但信号强度存在差异。其中,热榨油茶籽油的一些风味物质的峰值强度高于湿提油茶籽油,表明热榨油茶籽油中这些风味物质的含量更高,该结果与周靖等^[13]的研究结果一致。由图2可知,两种油样的顶空气相组分通过GC-IMS分离效果良好,且能更直观地看出不同样品化合物的差异。图3可以更为清晰地对比两种油样中风味物质含量的差异。以湿提油茶籽油谱图为参照,被参比样品(热榨油茶籽油)中含量相同的物质颜色抵消为白色,蓝色越深,表示含量越低,红色越深,表示含量越高。由图3可知,热榨油茶籽油谱图中出现大量红

色斑点和少量蓝色斑点,说明热榨油茶籽油中风味物质含量高于湿提油茶籽油。

2.2 不同工艺油茶籽油风味物质组成差异分析

表2为不同工艺油茶籽油中风味物质相对含量。

表2 不同工艺油茶籽油中风味物质相对含量 %

| 风味物质 | 湿提 | 热榨 | 风味物质 | 湿提 | 热榨 |
|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| 醛类(19种) | | | 醇类(5种) | | |
| 正丁醛 | 11.56 | 15.01 | 异丁醇(M) | 2.65 | 0.37 |
| 3-甲基丁醛(M) | 1.17 | 2.39 | 异丁醇(D) | 0.76 | 0.06 |
| 3-甲基丁醛(D) | 9.61 | 5.76 | 异戊醇(M) | 3.07 | 0.68 |
| 2-甲基丁醛(M) | 1.43 | 2.26 | 异戊醇(D) | 1.03 | 0.15 |
| 2-甲基丁醛(D) | 8.02 | 6.86 | 正戊醇 | 2.74 | 0.51 |
| 正戊醛(M) | 2.89 | 1.54 | 小计 | 10.25 | 1.77 |
| 正戊醛(D) | 2.66 | 1.40 | 酮类(3种) | | |
| 反式-2-戊烯醛 | 0.19 | 0.32 | 2-丙酮 | 14.17 | 18.10 |
| 糠醛(M) | 1.46 | 5.80 | 2-戊酮 | 0.66 | 0.27 |
| 糠醛(D) | 0.50 | 5.38 | 3-羟基-2-丁酮 | 0.50 | 0.41 |
| 正庚醛(M) | 1.65 | 1.92 | 小计 | 15.33 | 18.78 |
| 正庚醛(D) | 0.18 | 0.33 | 酯类(4种) | | |
| 正己醛(M) | 5.67 | 3.87 | 乙酸乙酯(M) | 1.76 | 0.90 |
| 正己醛(D) | 5.78 | 7.04 | 乙酸乙酯(D) | 1.57 | 0.98 |
| 苯甲醛 | 3.02 | 2.68 | 丁内酯(M) | 6.84 | 5.40 |
| 反式-2-庚烯醛 | 0.60 | 0.79 | 丁内酯(D) | 0.73 | 0.54 |
| 正辛醛 | 2.43 | 2.81 | 小计 | 10.90 | 7.82 |
| 苯乙醛 | 1.50 | 2.47 | 酸类(1种) | | |
| 正壬醛 | 2.30 | 1.89 | 乙酸 | 0.91 | 1.12 |
| 小计 | 62.62 | 70.52 | 小计 | 0.91 | 1.12 |

注:M为单体,D为二聚体

由表2可知,通过GC-IMS确定两种工艺的油茶籽油中均鉴定出32种风味物质,包括醛类19种、醇类5种、酮类3种、酯类4种和酸类1种,其中包含10种物质的单体和二聚体,这些物质共同作用影响油茶籽油风味。

醛类是油茶籽油主要的风味物质,其主要来自不饱和脂肪酸的氧化和Strecker降解,阈值较低,呈青草香、甜香、巧克力香和薄荷香^[14-15]。湿提油茶籽油、热榨油茶籽油中醛类物质含量分别为62.62%和70.52%,热榨油茶籽油中醛类物质含量较高,这与其热处理有关^[16]。研究表明,脂肪酸的氧化、Strecker降解、美拉德反应产生的醇类和醛类是油茶籽油的特征物质^[17]。本研究中,两种油茶籽油醛类中主要物质是正丁醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、正己醛。况小玲等^[7]报道,正己醛(生油脂和青草气及苹果香味)、正辛醛(果子香气)、正壬醛(玫瑰、橘子香气,有强烈的油脂气味)是影响油茶籽油风味的主体物质,与本实验结果有差异,可能是

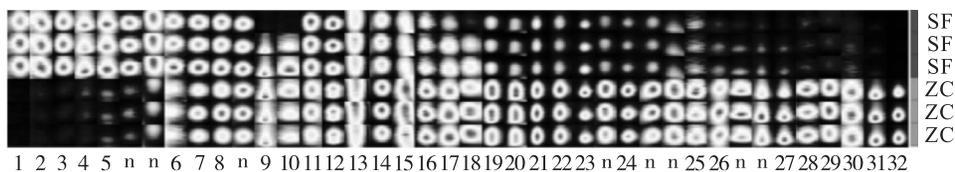
加工工艺和检测方法不同所致。本研究发现,热榨油茶籽油中糠醛含量(11.18%)明显高于湿提油茶籽油(1.96%),二者相差9.22个百分点,证明了热榨工艺中美拉德反应的发生,热榨工艺的蒸炒过程提供了长时间的高温高湿条件,会促进油茶籽样品发生糖降解或美拉德反应^[18],该结果与周晔等^[19]的研究结果一致。糠醛的生成可增香调色,使暴露在空气中的油色加深和产生香味物质^[20-21],从而在一定程度上使得热榨油茶籽油和湿提油茶籽油有很明显的风味和理化性质差异;但是,糠醛物质具有潜在的安全问题,一定剂量的糠醛或5-羟甲基糠醛被人体吸收后,会对人体产生不良影响^[22]。

酮类和酸类物质也是油脂的氧化产物之一,大部分具有香气成分,对油茶籽油风味具有重要补充

作用^[9]。本研究中两种工艺油茶籽油的酮类和酸类物质含量差异不明显,说明不同工艺对油茶籽中酮类和酸类物质含量影响不大。

醇类和酯类物质可赋予油脂清新的花草香气和果香。本研究中,湿提油茶籽油的醇类和酯类物质含量高于热榨油茶籽油的。酯类阈值较低,是很重要的呈香物质,通常是由脂质代谢或酸类及醇类物质的酯化反应生成,对食品风味有一定调节作用^[23-24]。湿提油茶籽油中酯类物质含量(10.90%)比热榨油茶籽油中酯类物质含量(7.82%)高3.08个百分点,其对湿提油茶籽油风味具有修饰作用,因此湿提油茶籽油更具有清香型特征。

为进一步比较不同工艺油茶籽油中风味物质的差异,对比其指纹图谱,结果如图4所示。



注:SF为湿提油茶籽油,ZC为热榨油茶籽油;n表示未识别;1. 异丁醇(D);2. 异戊醇(D);3. 异丁醇(M);4. 正戊醇;5. 异戊醇(M);6. 2-戊酮;7. 正戊醛(D);8. 正戊醛(M);9. 丁内酯(M);10. 丁内酯(D);11. 乙酸乙酯(M);12. 正己醛(M);13. 3-甲基丁醛(D);14. 乙酸乙酯(D);15. 2-甲基丁醛(D);16. 正壬醛;17. 3-羟基-2-丁酮;18. 乙酸;19. 正丁醛;20. 正己醛(D);21. 2-丙酮;22. 正庚醛(M);23. 苯甲醛;24. 正辛醛;25. 反式-2-庚烯醛;26. 2-甲基丁醛(M);27. 苯乙醛;28. 正庚醛(D);29. 3-甲基丁醛(M);30. 反式-2-戊烯醛;31. 糠醛(M);32. 糠醛(D)

图4 不同工艺油茶籽油中风味物质的指纹图谱

由图4可知:2-戊酮、正戊醇、异戊醇、异丁醇等物质在湿提油茶籽油中含量较高,这些物质主要为C4、C5的醇类或酮类;丁内酯、乙酸乙酯在两种油茶籽油中含量类似;糠醛、3-甲基丁醛(M)、反式-2-戊烯醛、正丁醛、正庚醛、反式-2-庚烯醛、2-甲基丁醛、苯乙醛、2-丙酮等物质在热榨油茶籽油中含量较高,其主要为醛类物质,说明两种油茶籽油风味差异在于湿提油茶籽油中醇类物质含量较高,热榨油茶籽油中醛类物质含量较高。

2.3 不同工艺油茶籽油风味物质组成主成分和相似度分析

以两种油茶籽油风味物质组成信息进行PCA和样品间相似度分析,结果如图5、图6所示。

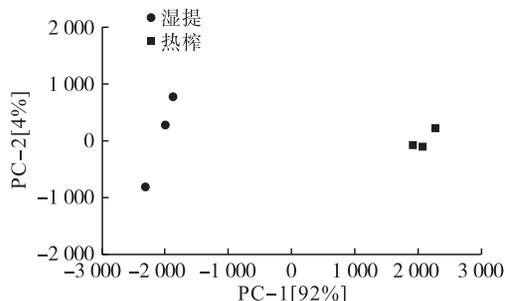


图5 不同工艺油茶籽油 PCA



图6 不同工艺油茶籽油相似度分析

PCA图和相似度分析图中距离越近代表样品越相近。从图5、图6可以看出,两种工艺油茶籽油整体风味差异明显。

3 结论

GC-IMS在湿提油茶籽油和热榨油茶籽油的风味物质中均鉴定出32种风味成分,其中包括10种物质的单体和二聚体;各种类风味成分按相对含量大小排序均为醛类、酮类、酯类、醇类、酸类。两种油茶籽油的主要风味成分都是醛类,醛类和酯类物质的阈值较低,对风味具有显著贡献。

湿提油茶籽油和热榨油茶籽油的风味差异主要在于醛类物质含量差异,其次是醇类物质含量差异。湿提油茶籽油的风味成分中醛类含量为62.62%,醇类含量为10.25%,热榨油茶籽油的风味成分中醛类含量为70.52%,醇类含量为1.77%。由于热榨油茶籽油风味物质中的醛类含量较高,故其香味更浓郁。

湿提油茶籽油风味物质中糠醛含量(1.96%)远低于热榨油茶籽油风味物质中糠醛含量(11.18%),而其醇类含量(10.25%)远大于热榨油茶籽油中醇类含量(1.77%)。由于糠醛具有刺激性气味并对食用安全产生负面影响,而醇类具有柔和的醇香味,因此湿提油茶籽油具有油茶籽油的天然醇香特征风味,并且可能具有比热榨油茶籽油更柔和的风味和更安全的食用价值。

参考文献:

- [1] 卢银洁,狄建兵,郝利平,等.热榨和冷榨胡麻油挥发性物质与关键风味物质组成的分析[J].中国油脂,2017,42(3):44-47,52.
- [2] 槽帆,丁彩云,马玉婷,等.不同制油工艺对亚麻籽油品质及抗氧化活性的影响[J].中国油脂,2022,47(9):13-18,25.
- [3] SURI K, SINGH B, KAUR A, et al. Impact of roasting and extraction methods on chemical properties, oxidative stability and Maillard reaction products of peanut oils[J]. J Food Sci Tech, 2019,56(5):2436-2445.
- [4] 马力,陈永忠,钟海雁,等.工艺差异对油茶籽油品质的影响[J].西南林业大学学报,2016,36(6):164-169.
- [5] TU J C, WU W B, YANG J F, et al. A method of producing edible oils with high quality by water[J/OL]. J Food Process Preserv, 2017,41(6):13280[2022-03-28]. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13280>.
- [6] 韩小苗,吴苏喜,吴美芳,等.不同工艺制取的茶籽油风味成分分析[J].中国油脂,2018,43(1):39-42.
- [7] 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.
- [8] 吴苏喜,黄艳慧,吴优,等.不同热处理压榨油茶籽油的风味差异研究[J].中国油脂,2020,45(11):14-20.
- [9] 杨慧,黄绿红,张帆,等.基于感官和气相色谱-离子迁移谱分析油温对辣椒油风味的影响[J].中国食品学报,2021,21(9):328-335.
- [10] 陈通,陈鑫郁,谷航,等.气相离子迁移谱对山茶油掺假的检测[J].食品科学,2019,40(8):275-279.
- [11] 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.
- [12] 李淑静,赵婷,葛含光,等.气相色谱-离子迁移谱应用于橄榄油的掺假鉴别[J].食品研究与开发,2018,39(15):109-116.
- [13] 周靖,刘文玉,陈友志,等.制备工艺对番茄籽油品质的影响[J].食品科学,2022,43(5):76-83.
- [14] BREWER M S. Irradiation effects on meat flavor: a review[J]. Meat Sci, 2009, 81(1): 1-14.
- [15] 沙坤,张泽俊,张松山,等.不同类型新疆风干牛肉风味成分差异分析[J].肉类研究,2018,32(4):33-38.
- [16] 奉美桃,刘千千,刘智辉,等.预处理技术对压榨山茶油品质及挥发性风味成分的影响[J/OL].中国油脂:1-16[2022-03-28]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1099.TS.20220829.1255.010.html>.
- [17] 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.
- [18] LUO F, FEI X Q. Maillard reaction derived from oil-tea camellia seed through roasting[J]. J Sci Food Agric, 2019,99(11):5000-5007.
- [19] 周晔,樊玮,张俊佩,等.压榨和精炼核桃油挥发性成分的比较及其电子鼻判别[J].中国油脂,2017,42(2):130-134.
- [20] CAPUANO E, FERRIGNO A, ACAMPA I, et al. Characterization of the Maillard reaction in bread crisps[J]. Eur Food Res Technol, 2008, 228(2): 311-319.
- [21] CAPUANO E, FERRIGNO A, ACAMPA I, et al. Effect of flour type on Maillard reaction and acrylamide formation during toasting of bread crisp model systems and mitigation strategies[J]. Food Res Int, 2009, 42(9): 1295-1302.
- [22] 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.
- [23] SUN W Z, ZHAO Q Z, ZHAO H F, et al. Volatile compounds of cantonese sausage released at different stages of processing and storage[J]. Food Chem, 2010, 121(2): 319-325.
- [24] 田星,任佳鑫,穆馨怡,等.不同食盐添加量的中式风干香肠挥发性风味成分的鉴定和分析[J].肉类工业,2019(4):17-21.