

加工工艺对香榧籽油中挥发性物质组成的影响

张晨曦^{1,2}, 方学智¹, 陈则铭^{1,2}, 罗凡¹, 钟海雁², 杜孟浩¹

(1. 中国林业科学研究院 亚热带林业研究所, 杭州 311400; 2. 中南林业科技大学 食品科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要:旨在为风味香榧籽油的开发提供理论支持, 考察了不同加工工艺(烘烤温度和压榨工艺)对香榧籽油理化指标的影响, 并采用电子鼻、顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS/MS)等技术研究不同烘烤温度(140、150、160、170、180 °C)和压榨工艺(螺杆压榨和液压压榨)对香榧籽油中挥发性物质组成的影响。结果表明:烘烤温度和压榨工艺对香榧籽油酸值影响较小, 随烘烤温度的升高, 螺杆压榨和液压压榨对香榧籽油过氧化值的影响不同, 但不同烘烤温度和压榨工艺条件下制取的香榧籽油酸值和过氧化值均符合 GB 2716—2018 中的要求; 电子鼻分析表明氮氧化物、硫化物、芳香成分、甲基类物质对香榧籽油风味的影响较大; 液压压榨和螺杆压榨香榧籽油风味最浓郁的烘烤温度分别为 140 °C 和 170 °C; 香榧籽油中共检出挥发性物质 7 类 42 种, 其中萜烯类物质占主导; 不同温度烘烤后液压压榨制取的香榧籽油中共有 5 种挥发性物质的相对含量发生显著变化, 而螺杆压榨制取的香榧籽油中有 18 种挥发性物质的相对含量发生显著变化, 柏木脑和香芹酮为两种压榨工艺共有的相对含量发生显著变化的物质。综上, 压榨工艺会影响香榧籽油达到浓郁风味所需要的热风烘烤条件, 且螺杆压榨相较于液压压榨, 其风味物质种类变化更加丰富。

关键词: 香榧籽油; 烘烤; 压榨工艺; 挥发性物质

中图分类号: TS224; TQ646

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2024)07-0022-08

Effects of processing process on the composition of volatile substances in Torreya seed oil

ZHANG Chenxi^{1,2}, FANG Xuezhi¹, CHEN Zeming^{1,2}, LUO Fan¹,
ZHONG Haiyan², DU Menghao¹

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Hangzhou 311400, China;

2. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Aiming to provide theoretical support for the development of flavour Torreya seed oil, the effects of different processing techniques (roasting temperature and pressing process) on the physicochemical indexes of Torreya seed oil were investigated, and the effects of different roasting temperatures (140, 150, 160, 170, 180 °C) and pressing processes (screw press and hydraulic press) on the composition of volatile substances in Torreya seed oil were studied by using the techniques of electronic nose and headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS/MS). The results showed that the roasting temperature and pressing process had less influence on the acid value of Torreya seed oil; with the increase of roasting

收稿日期: 2023-11-14; 修回日期: 2024-03-31

基金项目: 浙江省省院合作林业科技项目(2019SY04)

作者简介: 张晨曦(2000), 男, 硕士研究生, 研究方向为木本油脂加工(E-mail) personrelaxing@163.com。

通信作者: 杜孟浩, 副研究员, 博士(E-mail) 13968188403@139.com; 钟海雁, 教授, 博士(E-mail) zhonghaiyan631210@126.com。

temperature, screw pressing and hydraulic pressing had different influences on the peroxide value of Torreya seed oil; however, the acid value and peroxide value of the Torreya seed oil produced under different conditions of roasting temperature and pressing process complied with the requirements of GB 2716-2018; the

electronic nose analysis reflected the greater influence of nitrogen oxides, sulfides, aromatic components, and methyl groups on the flavour; the roasting temperatures for achieving the most intense flavour in the two pressing methods, hydraulic press and screw press, were 140 °C and 170 °C, respectively; a total of 42 volatile substances were detected in *Torreyia* seed oil in 7 categories, of which terpenes were dominant; the content of 5 volatile substances changed significantly in hydraulically pressed *Torreyia* seed oil and 18 in screw pressed *Torreyia* seed oil after roasting at different temperatures, and cedrol and carvone were common in the two pressing processes. In conclusion, the pressing process affects the hot air roasting conditions required to achieve a strong flavour in *Torreyia* seed oil, and the screw pressing results in a richer variety of flavour substances compared with hydraulic pressing.

Key words: *Torreyia* seed oil; roasting; pressing process; volatile substance

香榧(*Torreyia grandis* cv. *Merrillii*)属于红豆杉科榧属植物,主要分布在我国亚热带丘陵地区。近年来香榧产业发展受到政府重视,产业规模迅速扩大^[1]。香榧籽风味独特、营养价值较高,具有降血脂、降血压、预防心血管疾病和肥胖症等作用^[2-4]。香榧种仁油脂含量达55%~60%,香榧籽油是一种优质的食用油,其油酸、亚麻酸等不饱和脂肪酸含量高达88.0%,还含有10%左右的金松酸,具有极好的抗氧化活性^[5-7]。

油脂风味是影响消费者选择产品的因素之一,也是质量监控的重要指标^[8]。加工工艺是影响植物油风味的重要因素,不同的加工工艺,尤其是预处理工艺对其主要挥发性物质组成及含量有重要影响,从而使植物油呈现多样的风味。黄宇杏等^[9]运用气相色谱-嗅闻-质谱(GC-O-MS)法结合气味活性值(OAV)鉴定了花生油中的特征香气,发现热榨花生油(180~220 °C高温蒸炒)在焦糖味、坚果味、烘烤味、油脂味等多项指标上出现了更高的响应值。陈璐等^[10]在140~180 °C下烘烤油莎豆,发现经150 °C烘烤后液压压榨所得油莎豆油的挥发性成分最为丰富。杨蕾等^[11]认为烘烤工艺相较于炒制工艺能更好地保留香榧种仁的特征香气。虽然前期已经开展了烘烤工艺对香榧籽风味影响的研究,但是烘烤对香榧籽油风味影响研究较少。因此,本研究利用电子鼻和顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS/MS)技术分析探讨烘烤温度及压榨工艺对香榧籽油挥发性物质组成的影响,以期为风味香榧籽油的开发提供支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

香榧籽,将从浙江省杭州市富阳区当地林业

合作社购得的香榧鲜果经堆放、脱蒲、自然晾干等处理后得到;氢氧化钾、邻苯二甲酸氢钾、无水乙醇、石油醚、三氯甲烷、冰醋酸、硫代硫酸钠、酚酞、可溶性淀粉、饱和碘化钾溶液等,国产色谱纯或分析纯。

1.1.2 仪器与设备

Agilent 7890A-7000B 气质联用仪,美国 Agilent 公司;DGG-9140 热风烘箱,上海爱朗仪器有限公司;PEN3 型电子鼻,德国 Airsense 公司;6YY-190 型液压榨油机,洛阳市佳源机械有限公司;ZYJ 9018 双螺杆压榨机,东莞市宏太电器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 香榧籽油的制备

分别称取一定量香榧籽平铺于托盘中,保证受热均匀,分别在140、150、160、170、180 °C烘箱条件下烘烤25 min后冷却至室温,剥除香榧籽壳,将种仁进行液压压榨(压力70 MPa,温度≤50 °C,时间1 h)和螺杆压榨(压榨功率250 W,加热功率350 W)制取香榧籽油,所得原油抽滤两次,于4 °C下冷藏备用。

1.2.2 香榧籽油理化指标测定

酸值参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》进行测定;过氧化值参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》进行测定。

1.2.3 挥发性成分的电子鼻分析

称取10 g香榧籽油于100 mL烧杯中,用封口膜封口后于室温下平衡30 min,使用电子鼻电子探头测定香榧籽油挥发性物质。测定条件:样品间隔时间1 s,清洗时间100 s,归零时间10 s,进样流量300 mL/min,测量时间100 s。实验油样分别做两组平行,取平缓时间点60~64 s进行数据分析。

1.2.4 挥发性成分的 HS - SPME - GC - MS/MS 分析

HS - SPME 萃取挥发性成分:取 10.0 g 油样于 100 mL 烧杯中,用封口膜封口后于 50 °C 下水浴,使用 100 μ m PDMS 萃取头萃取 60 min,然后将萃取头于 230 °C 进样口解吸 1 min。萃取头在使用前需在 240 °C 老化 60 min。

GC - MS/MS 分析条件:升温程序为初始温度 40 °C,保持 3 min 后以 6 °C/min 升温至 120 °C,保持 1 min,然后以 10 °C/min 升温到 300 °C,保持 10 min;EI 离子源,离子源温度 250 °C,接口温度 250 °C,载气为氦气,流速 1 L/min,电子能量 70 eV,质量扫描范围 35 ~ 350 u。

1.2.5 数据分析

采用 SIMCA 14.1 软件进行电子鼻数据的正交偏最小二乘判别分析(OPLS - DA)和置换检验;采用 R 4.2.2(rstatis2.1.0,ropls 1.30.0 和 factoextra1.07)进行主成分分析(PCA)、雷达图绘制、挥发性物质的 OPLS - DA 和预测变量重要性投影(VIP)的计算。

2 结果与分析

2.1 香榧籽油的理化指标

不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油的酸值和过氧化值如表 1 所示。

由表 1 可知,烘烤温度和压榨工艺对香榧籽油酸值的影响没有明显规律,总体影响较小,螺杆压榨和液压压榨制取的香榧籽油分别在烘烤温度 180 °C 和 150 °C 时酸值最高。随着烘烤温度的升高,螺杆压榨制取的香榧籽油的过氧化值呈先增加后降低的趋势,在烘烤温度 160 °C 时达到最高,而液压压榨

制取的香榧籽油的过氧化值呈下降趋势,且其过氧化值整体低于螺杆压榨的。这可能是因为螺杆挤压过程中细胞破碎释放的部分物质成为一级氧化阶段的底物,经由螺杆的高温条件,生成了过氧化物^[12]。不同温度烘烤处理后采用不同压榨工艺制取的香榧籽油酸值和过氧化值均未超出 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》规定的要求〔酸值(KOH) \leq 4 mg/g,过氧化值 \leq 9.85 mmol/kg〕。

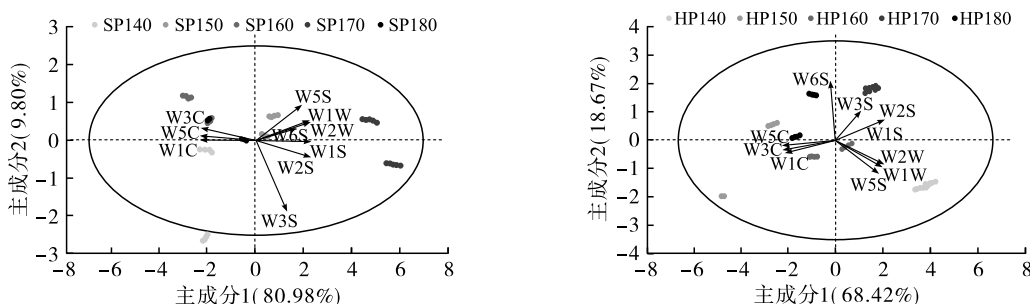
表 1 不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油的酸值和过氧化值

压榨方式	烘烤温度/°C	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (mmol/kg)
螺杆压榨	140	2.71 \pm 0.05b	3.30 \pm 0.02d
	150	2.37 \pm 0.02d	5.24 \pm 0.08b
	160	2.57 \pm 0.01c	7.21 \pm 0.14a
	170	2.89 \pm 0.08a	3.97 \pm 0.04c
	180	2.93 \pm 0.03a	3.80 \pm 0.13c
液压压榨	140	2.89 \pm 0.10a	4.83 \pm 0.35a
	150	2.97 \pm 0.05a	4.72 \pm 0.71a
	160	2.67 \pm 0.08b	4.69 \pm 0.12a
	170	2.56 \pm 0.07b	2.13 \pm 0.10b
	180	2.84 \pm 0.03a	1.93 \pm 0.03b

注:同一压榨方式同一列的不同字母表示存在显著差异($p < 0.05$)

2.2 电子鼻分析

电子鼻是一种可模拟人类嗅觉功能,对气味进行识别并进行区分的分析设备,其对气味类别检测快速、准确,但不能对气味物质进行定性和定量分析^[13]。不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油风味成分含量的 PCA 分值图如图 1 所示。



注:SP140、SP150、SP160、SP170、SP180 分别表示 140、150、160、170、180 °C 烘烤后进行螺杆压榨;HP140、HP150、HP160、HP170、HP180 分别表示 140、150、160、170、180 °C 烘烤后进行液压压榨。下同

图 1 不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油风味成分含量的 PCA 分值图

由图 1 可知,螺杆压榨的样品主成分 1 方差贡献率 80.98%,主成分 2 方差贡献率 9.80%,两者累积方差贡献率 90.78%,液压压榨的样品主成分 1 方差贡献率 68.42%,主成分 2 方差贡献率 18.67%,两者累积方差贡献率 87.09%,两种压榨

方式下的累积方差贡献率均大于 80%,说明主成分 1 和主成分 2 能够较好地反映样品的整体风味信息。

不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油的风味雷达图如图 2 所示。

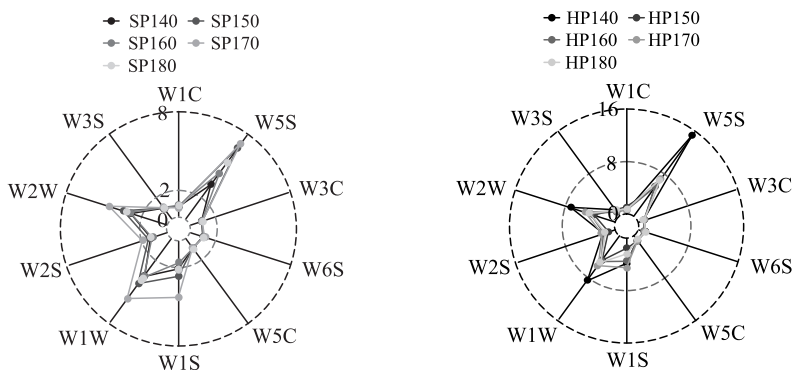


图2 不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油风味雷达图

由图2可知,W5S、W1W、W2W、W1S响应值较高,说明其分别代表的氮化合物、硫化物、芳香成分、甲基类物质对香榧籽油风味影响较大。螺杆压榨下170℃烘烤制取的香榧籽油的响应值明显高于其他烘烤温度的。液压压榨下140℃烘烤制取的香榧籽油的响应值明显高于其他烘烤温度的。这表明

不同的压榨工艺下香榧籽油达到最浓郁风味的烘烤温度存在差异,工业生产中应根据压榨工艺来调整相应的烘烤温度。

对通过电子鼻10个不同传感器取得的响应值进行OPLS-DA,结果如图3所示。

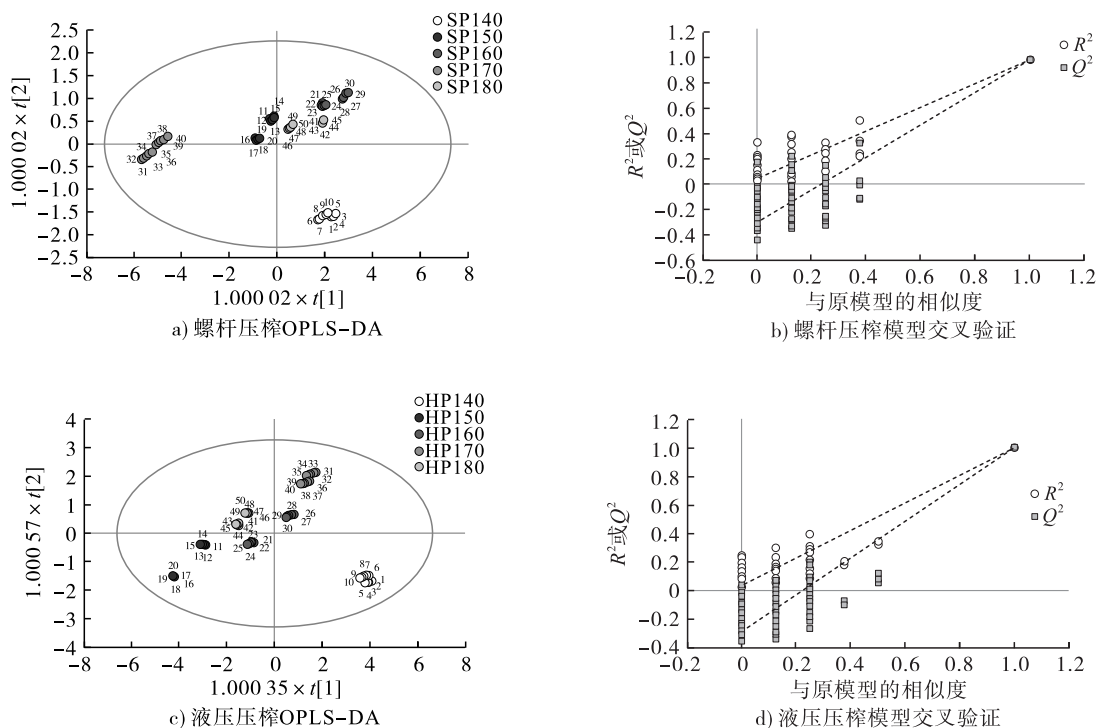


图3 不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油的OPLS-DA模型和模型交叉验证(200次置换检验,4个成分)

经分析,在螺杆压榨制取的香榧籽油OPLS-DA中,其自变量拟合指数(R_x^2)为0.999,因变量拟合指数(R_y^2)为0.946,模型预测指数(Q^2)为0.940,认为模型拟合结果可接受;在液压压榨制取的香榧籽油OPLS-DA中,其 R_x^2 为0.999, R_y^2 为0.945, Q^2 为0.940,认为模型拟合结果可接受。如图3b、3d所示,经过200次置换检验, Q^2 回归线与纵轴相交点小于0,说明模型不存在过拟合。由图3a、3c可知,螺杆压榨170℃烘烤和液压压榨140℃烘烤制取的

香榧籽油与其他条件下制取的香榧籽油出现较远的分离,可以进行有效区分,结合风味雷达图(图2)可知这两种处理条件有更大的风味响应值,因此生产过程中可以更好地对风味浓郁的香榧籽油进行区分。

2.3 HS-SPME-GC-MS/MS分析

挥发性成分是植物油产生风味的基础。对不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油的挥发性物质的组成和相对含量进行分析,结果见表2。

表2 不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油的挥发性物质相对含量

%

挥发性物质	SP140	SP150	SP160	SP170	SP180	HP140	HP150	HP160	HP170	HP180
醛类										
4-甲氧基苯甲醛	1.71	1.16	1.38	1.24	1.15	1.82	2.87	0.97	2.23	2.78
3,4-二甲氧基苯甲醛	-	-	2.18	-	-	-	1.20	-	-	-
3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	1.55	2.24	3.07	3.43	2.88	2.56	2.84	2.00	1.53	2.65
酯类										
4-烯丙基苯酚乙酸酯	1.02	1.13	1.72	2.51	2.42	1.21	1.04	0.76	1.59	2.15
3-甲基-2,4-辛二烯酸甲酯	-	-	-	-	-	1.29	1.09	-	-	0.91
6-甲基-11-氧代-十一碳烯酸甲酯	-	-	1.04	1.40	1.80	0.66	1.40	-	0.79	1.73
邻苯二甲酸二乙酯	2.56	1.43	1.53	-	1.30	1.52	1.05	0.92	1.07	1.17
1,2-苯二甲酸-顺-丁烯二酸环己酯	1.72	1.83	1.91	1.44	-	1.53	1.05	1.86	3.67	4.37
1,2-苯二甲酸-顺-丁烯二酸丁基辛酯	1.53	1.24	1.32	0.84	-	0.91	1.61	1.05	1.52	2.33
醇类										
香芹醇	1.88	3.03	1.62	2.60	2.58	4.36	3.45	3.46	2.11	1.67
顺-2,3-二氢-2-甲基-1H-茛-1,2-二醇	1.59	1.74	1.47	1.42	1.48	1.54	0.72	1.22	0.97	1.45
(6-羟甲基-2,3-二甲基苯基)甲醇	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-	-
柠檬烯乙二醇	-	0.60	0.94	-	-	1.15	0.93	-	-	-
顺-2,3,4,4a,5,6,7,8-八氢-1,1,4a,7-四甲基-1H-苯并环庚烯-7-醇	-	-	1.66	1.18	0.92	-	1.28	-	0.52	0.94
柏木脑	0.81	0.57	-	-	-	1.59	0.74	-	-	-
(3S,3aR,3bR,4S,7R,7aR)-4-异丙基-3,7-二甲基八氢-1H-环戊烯[1,3]环戊烯[1,2]苯并[3]醇	-	0.74	-	-	-	0.69	0.49	-	-	-
酮类										
香芹酮	0.93	0.77	-	-	-	0.76	0.41	-	-	-
4-羟基环己酮	-	-	-	-	-	-	-	-	0.61	-
3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	-	0.69	1.42	1.02	0.90	0.67	1.00	-	0.60	0.68
16,17-环氧黄体酮	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.80
2,5-二叔丁基环己-2,5-二烯-1,4-二酮	5.43	3.67	5.52	6.21	5.74	4.51	2.13	6.55	5.64	7.89
1S,4R,7R,11R-1,3,4,7-四甲基三环[5.3.1.04,11]十一-2-烯-8-酮	7.17	5.06	5.88	7.48	6.85	5.61	2.64	8.05	7.08	7.07
3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酮	-	0.62	-	-	-	1.46	-	2.00	-	-
7,9-二叔丁基-1-氧杂环十四烷-2,8-二酮	-	0.83	1.55	1.20	0.89	0.99	7.72	-	0.63	1.10
烃类										
α -蒎烯	3.14	3.89	2.28	1.63	1.88	5.78	1.83	5.23	2.21	1.71
D-柠檬烯	46.16	39.20	32.40	35.16	35.46	43.24	38.68	43.77	39.28	31.37
蒎品油烯	4.87	3.33	1.60	4.85	2.64	4.49	4.55	4.54	4.97	2.34
A-柏木蒎烯	1.50	3.34	2.04	2.26	1.28	1.87	1.50	3.56	1.74	2.64
愈创木烯	2.99	4.14	4.00	4.04	1.91	0.75	2.33	1.74	2.88	3.20
α -衣兰油烯	0.92	1.80	1.79	1.00	1.61	-	-	-	-	-
[4aS-(4a α ,4b β ,7 β ,10a β)]-7-乙炔基-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-十二氢-1,1,4a,7-四甲基菲	0.81	1.22	1.45	-	0.82	0.58	0.79	0.82	0.82	0.73

续表 2

挥发性物质	SP140	SP150	SP160	SP170	SP180	HP140	HP150	HP160	HP170	HP180
杂环类										
2,5-二甲基吡嗪	-	1.46	1.58	1.98	3.90	-	1.67	-	2.31	1.98
2-二甲基氨基-3-甲基吡啶	0.83	-	-	-	-	-	-	2.60	-	-
1,3-苯并二氧戊环	-	-	-	4.27	5.84	-	0.56	-	3.12	3.64
麦芽酚	0.83	1.19	-	1.74	2.04	-	0.63	1.06	1.00	-
2,4-二甲基-1,3-二氧杂环己烷	-	-	-	-	-	-	0.60	-	0.99	1.39
3-甲基-2-(2-甲基-2-丁烯基)-呋喃	-	-	0.95	0.91	1.11	-	0.83	-	-	1.18
2,5-二丁基噻吩	-	0.62	0.82	0.93	0.84	0.85	0.58	0.75	0.65	1.86
8-羟基-2,5-二甲基噻唑[3,2-a]吡啶氢氧内盐	-	1.40	1.68	1.56	2.28	-	-	-	1.45	1.29
其他类										
1,2,4-三甲氧基苯	0.87	-	1.15	-	-	1.75	2.59	-	0.81	1.49
1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯	8.28	9.86	12.74	7.70	7.63	5.88	6.16	8.27	6.37	5.50
N-甲酰基-3,4,5-三甲氧基甲基苯丙胺	0.90	1.22	1.32	-	0.86	-	1.06	0.82	0.87	-

注：-表示未检出

由表 2 可知,香榧籽油中共鉴定出 42 种挥发性化合物,其中螺杆压榨油中共鉴定出 38 种挥发性物质,包括醛类 3 种、酯类 5 种、醇类 7 种、酮类 6 种、烃类 7 种、杂环类 7 种、其他类 3 种。液压压榨油中共鉴定出 40 种挥发性物质,包括醛类 3 种、酯类 6 种、醇类 6 种、酮类 8 种、烃类 6 种、杂环类 8 种、其他类 3 种。各类挥发性成分占比分别为醛类 2.97% ~ 6.91%、酯类 4.59% ~ 12.66%、醇类 3.60% ~ 9.33%、酮类 11.64% ~ 17.54%、烃类 41.99% ~ 60.39%、杂环类 0.85% ~ 16.01%、其他类 6.99% ~ 15.21%。挥发性成分中烃类物质相对含量占据主导,这与 Hu^[14]、杨蕾^[11]、王艳娜^[15]等的研究结果一致,同时与其他油料,如花生^[9]和油莎豆^[10]高温处理后油脂中的风味物质组成相比有较大差异。

香榧籽油挥发性物质中烃类物质的相对含量均超过 40%,但烃类物质的阈值相对较高,在风味贡献中作用较小^[16]。但由表 2 可知,烃类物质中主要为萜烯类物质,风味阈值相对烷烃较低。其中烃类物质中相对含量最高的为 D-柠檬烯,这一结果与 Hu 等^[14]在香榧籽中检测出的结果相似,D-柠檬烯的阈值为 10 μg/kg,基于其较高含量以及相对较低的阈值,认为其在香榧籽油的风味贡献中起到了重要作用。 α -衣兰油烯只在螺杆压榨香榧籽油中被检测到,推测前体物质向 α -衣兰油烯转换时需要同时满足高温、高压, α -衣兰油烯可能可以作为区分螺杆压榨香榧籽油和液压压榨香榧籽油的依据,有待进一步探究。

醛类物质阈值较低,对风味贡献起重要作用,主要与油脂味、坚果味相关^[8]。香榧籽油中醛类物质的相对含量较低,高温烘烤可能导致醛类物质向杂环类和酮类物质转换^[17]。4-甲氧基苯甲醛是风味物质茴香脑的下游物质,螺杆压榨制取的香榧籽油中 4-甲氧基苯甲醛相对含量总体低于液压压榨的,可能是螺杆压榨产生的过高温致使其分解所致。

杂环类物质一般因为其较低的阈值而对风味有重要贡献。在螺杆压榨和液压压榨制取的香榧籽油中,随烘烤温度升高杂环类物质相对含量总体呈增多趋势,当烘烤温度 140℃时,杂环类物质相对含量最低的不足 1%,而 180℃时杂环类物质总相对含量最高可达到 16.01%。这可能是香榧籽受高温烘烤时美拉德反应加剧,生成产物增加,且相较于液压压榨,螺杆压榨香榧籽油杂环类物质含量更高。

对不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油的挥发性物质进行 OPLS-DA,结果如图 4 所示。

经分析,在螺杆压榨制取的香榧籽油 OPLS-DA 中, R_x^2 为 0.574, R_y^2 为 0.991, Q^2 为 0.982;在液压压榨制取的香榧籽油 OPLS-DA 中, R_x^2 为 0.574, R_y^2 为 0.991, Q^2 为 0.982。按照 $p < 0.05$ 、VIP > 1 的条件筛选显著性差异物质,其中不同温度烘烤后螺杆压榨制取的香榧籽油中共有 18 种挥发性物质含量发生显著变化,分别是(6-羟甲基-2,3-二甲基苯基)甲醇、1,2-苯二甲酸-顺-丁烯二酸丁基辛酯、1,2-苯二甲酸-顺-丁烯二酸环己酯、1,3-苯并二氧戊环、顺-2,3-二氢-2-甲基-1H-茚-

1,2-二醇、2,5-二甲基吡嗪、3-甲基-2-(2-甲基-2-丁烯基)-呋喃、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛、4-烯丙基苯酚乙酸酯、2-二甲基氨基-3-甲基吡啶、6-甲基-11-氧代-十一碳烯酸甲酯、8-羟基-2,5-二甲基噻唑[3,2-a]吡啶氢氧内盐、D-柠檬烯、 α -蒎烯、柏木脑、邻苯二甲酸二乙酯、香芹酮。而液压压榨制取的香榧籽油中共有5种挥发性物质的含量发生显著变化,分别是(3S,3aR,3bR,4S,7R,7aR)-4-异丙基-3,7-二甲基八氢-1H-环戊烯[1,3]环戊烯[1,2]苯并[3]醇、3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酮、柏木脑、柠檬烯乙二醇、香芹酮。结合电子鼻响应值变化可知,这些含量显著变化的挥发性物质,影响着香榧籽油的风味,且其中具有香气的物质极有

可能是香榧籽油的特征风味物质。

螺杆压榨和液压压榨制取的香榧籽油中均具有较大变化的为柏木脑和香芹酮,其中柏木脑具有独特的木制香气和较低的沸点,随着烘烤温度升高,其相对含量逐渐减少直至无法检出,且螺杆压榨香榧籽油中其相对含量低于液压压榨的。香芹酮、香芹醇和D-柠檬烯在生理上存在相互联系的代谢关系,而香芹酮只在烘烤温度140℃和150℃被检测出来,可能是香芹酮在高温烘烤下不够稳定。螺杆压榨相较于液压压榨有显著变化的挥发性物质种类更多,说明热预处理结合螺杆压榨对于香榧籽油的挥发性物质具有更广泛的影响,可能是相较于液压压榨的高压条件,螺杆压榨附加了高温条件,对高温烘烤中形成的物质进行再次影响。

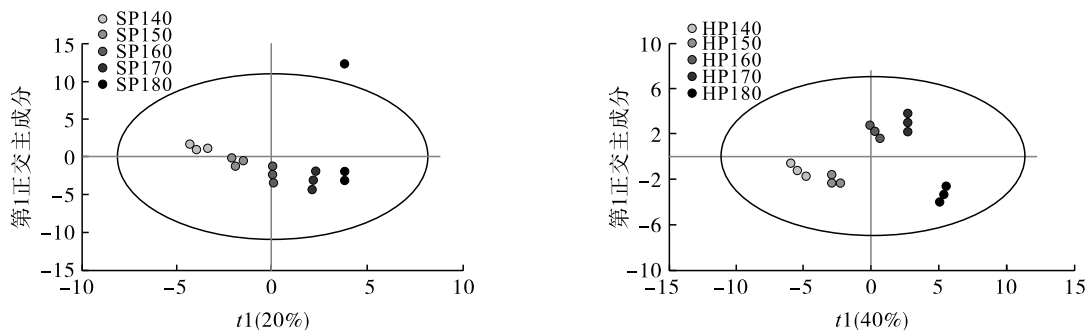


图4 不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油挥发性物质 OPLS-DA 模型

3 结论

本文对不同工艺条件下制取的香榧籽油的理化指标进行测定,并采用电子鼻、HS-SPME-GC-MS/MS等技术研究了不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油风味物质的变化。结果表明:烘烤温度和压榨工艺对香榧籽油酸值的影响没有明显规律,总体影响较小,随烘烤温度的升高,螺杆压榨和液压压榨对香榧籽油过氧化值的影响不同,但不同烘烤温度和压榨工艺制取的香榧籽油酸值和过氧化值均符合GB 2716—2018中的要求;香榧籽油在氮氧化物、硫化物、芳香成分、甲基类物质具有较高响应值;螺杆压榨170℃烘烤和液压压榨140℃烘烤所制取的香榧籽油风味最浓郁;香榧籽油中共鉴定出42种挥发性物质,其中螺杆压榨制取的香榧籽油中共鉴定出38种,液压压榨制取的香榧籽油中共鉴定出40种;不同温度烘烤后螺杆压榨制取的香榧籽油中共有18种挥发性物质的相对含量发生显著变化,液压压榨制取的香榧籽油中共有5种挥发性物质的相对含量发生显著变化,其中在螺杆压榨和液压压榨中都具有较大变化的为柏木脑和香芹酮。 α -依兰油烯对于区分螺杆压榨和液压压榨两种压

榨工艺有待进一步探究。关于风味香榧籽油的生产,应根据所选取的压榨工艺,适当调整烘烤温度,在达到浓郁风味的同时减少高温预处理成本。

参考文献:

- [1] 吴连海, 吴黎明, 倪荣新, 等. 香榧栽培经济效益分析[J]. 浙江农林大学学报, 2013, 30(2): 299-303.
- [2] 陈振德, 陈志良, 侯连兵, 等. 香榧子油对实验性动脉粥样硬化形成的影响[J]. 中药材, 2000, 23(9): 551-553.
- [3] 徐超, 王鸿飞, 邵兴锋, 等. 香榧子油抗氧化活性及降血脂功能研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(8): 43-47.
- [4] WANG H, LI Y, WANG R, et al. Chinese *Torreya grandis* cv. *Merrillii* seed oil affects obesity through accumulation of sciadonic acid and altering the composition of gut microbiota[J]. Food Sci Hum Well, 2022, 11(1): 58-67.
- [5] 任传义, 张延平, 汤富彬, 等. 油茶籽油、橄榄油、核桃油、香榧油中主要化学成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(12): 5011-5016.
- [6] 罗凡, 郭少海, 杜孟浩, 等. 预处理条件对香榧仁油品质的影响研究[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(4): 70-75.
- [7] 朱杰丽, 柴振林, 吴翠蓉, 等. 浙江省香榧及其油脂综合性状研究[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(3): 67-73.

(下转第46页)

- structure and lipid digestion of natural camellia oil body by roasting and boiling processes [J/OL]. *Food Chem*, 2023, 402: 134198[2023-04-13]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134198>.
- [11] JIN W, PAN Y, WU Y, et al. Structural and interfacial characterization of oil bodies extracted from *Camellia oleifera* under the neutral and alkaline condition[J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2021, 141: 110911[2023-04-13]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.110911>.
- [12] ZHUO X Y, QI J R, YIN S W, et al. Formation of soy protein isolate - dextran conjugates by moderate Maillard reaction in macromolecular crowding conditions[J]. *J Sci Food Agric*, 2013, 93(2): 316 - 323.
- [13] CHENG Y H, MU D C, FENG Y Y, et al. Glycosylation of rice protein with dextran via the Maillard reaction in a macromolecular crowding condition to improve solubility [J/OL]. *J Cereal Sci*, 2022, 103: 103374[2023-04-13]. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2021.103374>.
- [14] 赵艳娜. 乳清蛋白糖基化反应特性与抗氧化活性的研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学, 2012.
- [15] BUSTOS A S, HÅKANSSON A, LINARES - PASTÉN J A, et al. Interaction between phenolic compounds and lipase: The influence of solubility and presence of particles in the IC(50) value[J]. *J Food Sci*, 2018, 83(8): 2071 - 2076.
- [16] CALABRESE V, DA SILVA M A, SCHMITT J, et al. Charge - driven interfacial gelation of cellulose nanofibrils across the water/oil interface[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(2): 357 - 365.
- [17] 朱仁威, 武奕彤, 胡深德, 等. 八月瓜籽油纳米乳液制备及其稳定性评价[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(4): 130 - 137.
- [18] FENG J L, YANG Z J, BAI W W, et al. Transcriptome comparative analysis of two *Camellia* species reveals lipid metabolism during mature seed natural drying[J]. *Trees*, 2017, 31(6): 1827 - 1848.
- [19] ZHANG B, LEI M, HUANG W, et al. Improved storage properties and cellular uptake of casticin - loaded nanoemulsions stabilized by whey protein - lactose conjugate[J/OL]. *Foods*, 2021, 10(7): 1640[2023-04-13]. <https://doi.org/10.3390/foods10071640>.
- [20] JIMÉNEZ - CASTAÑO L, VILLAMIEL M, LÓPEZ - FANDIÑO R. Glycosylation of individual whey proteins by Maillard reaction using dextran of different molecular mass [J]. *Food Hydrocolloid*, 2007, 21(3): 433 - 443.
- [21] 赵钜阳, 姚恒喆, 石长波. 多酚与蛋白质相互作用及其对蛋白质影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2020, 39(12): 14 - 20.
- [22] LI D, ZHAO Y, WANG X, et al. Effects of (+) - catechin on a rice bran protein oil - in - water emulsion: Droplet size, Zeta - potential, emulsifying properties, and rheological behavior [J/OL]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 98: 105306[2023-04-13]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105306>.
- [23] 李梅梅. 基于拉曼光谱生物样品中乳糖的检测及其应用[D]. 上海:上海师范大学, 2015.
- [24] RYGULA A, MAJZNER K, MARZEC K M, et al. Raman spectroscopy of proteins: A review [J/OL]. *J Raman Spectrosc*, 2013, 44(8): 4335[2023-04-13]. <https://doi.org/10.1002/jrs.4335>.
- [25] 吴小琼, 郑建珍, 刘文涵, 等. 激光拉曼光谱内标法测定葡萄糖液浓度[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(7): 1344 - 1346.
-
- (上接第 28 页)
- [8] WEI C, XI W, NIE X, et al. Aroma characterization of flaxseed oils using headspace solid - phase microextraction and gas chromatography - olfactometry[J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2013, 115(9): 1032 - 1042.
- [9] 黄宇杏, 方炜聪, 徐纯伟, 等. GC - MS - O 结合 OAV 鉴定花生油特征香气成分[J]. *现代食品科技*, 2023, 39(4): 278 - 288.
- [10] 陈璐, 刘玉兰, 朱文学, 等. 烘烤温度对浓香油莎豆油风味及综合品质的影响[J]. *中国油脂*, 2022, 47(10): 1 - 7.
- [11] 杨蕾, 赵获, 胡渊渊, 等. 不同加工方式香榧香气物质和油脂品质的比较分析[J]. *浙江农林大学学报*, 2022, 39(1): 22 - 31.
- [12] YU W, ZHONG H, FANG X, et al. Physicochemical properties and antioxidant potential of protein isolate from *Camellia* cake (*Camellia oleifera* Abel.): Effect of different processing techniques on industrial scale [J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2023, 184: 114993[2023-11-14]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.114993>.
- [13] QIU S, WANG J. The prediction of food additives in the fruit juice based on electronic nose with chemometrics [J]. *Food Chem*, 2017, 230: 208 - 214.
- [14] HU Y, ZHANG Z, HUA B, et al. The interaction of temperature and relative humidity affects the main aromatic components in postharvest *Torreya grandis* nuts [J/OL]. *Food Chem*, 2022, 368: 130836 [2023-11-14]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130836>.
- [15] 王艳娜, 孟学成, 赵获, 等. 四个香榧品种种仁炒制加工后香气物质分析[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2022, 46(3): 169 - 176.
- [16] 王贺, 赵玉红, 杨凯. HS - SPME - GC - MS 结合电子鼻对 10 个品系红松籽油挥发性物质分析比较[J]. *食品科学*, 2021, 42(18): 178 - 184.
- [17] 袁桃静, 赵笑颖, 庞一扬, 等. 基于电子鼻、HS - GC - IMS 和 HS - SPME - GC - MS 对 5 种食用植物油挥发性风味成分分析[J]. *中国油脂*, 2020, 45(9): 102 - 111.