

冷榨和焙烤山茶油中关键香气化合物及营养成分的比较

王 鹏¹ 朱 凯² 马建林¹ 唐也婷¹ 石自彬¹

(1. 重庆商务职业学院文化旅游学院, 重庆 401331; 2. 西南大学, 重庆 400715)

摘要: [目的] 考察加工工艺对山茶油中挥发性香气化合物和营养成分的影响。[方法] 采用全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 对冷榨和焙烤山茶油中香气化合物进行鉴定, 进一步根据香气稀释 (FD) 因子和气味活度值 (OAV) 确定关键香气化合物。[结果] 在冷榨和焙烤山茶油中共检测到 17 种醛类、5 种酮类、12 种醇类、10 种酸类、13 种酯类、10 种杂环类和 8 种其他类化合物。冷榨山茶油的关键香气化合物主要有己醛、2-庚醇、癸酸乙酯、苯甲酸乙酯和芳樟醇; 而焙烤山茶油以己醛、辛醛、苯甲醛、(E)-2-壬烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、3-甲基-1-丁醇、乙酸、γ-丁内酯、2-戊基呋喃、2-乙基-6-甲基吡嗪和 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪为主。焙烤山茶油比冷榨山茶油具有更浓郁的焙烤、坚果和脂肪气味; 而冷榨山茶油具有较高的维生素 E、植物甾醇、多酚和角鲨烯。[结论] 山茶油中香气化合物和营养成分与其加工工艺密切相关, 焙烤有利于香气化合物的形成, 而冷榨能保留更多的活性成分。

关键词: 山茶油; 冷榨; 焙烤; 香气化合物; 营养成分

Comparison of key aroma compounds and nutritional components in cold-pressed camellia oil and roasted camellia oil

WANG Peng¹ ZHU Kai² MA Jianlin¹ TANG Yeting¹ SHI Zibin¹

(1. School of Culture and Tourism, Chongqing Business Vocational College, Chongqing 401331, China;

2. Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: [Objective] To investigate the effects of processing methods on aroma compounds and nutritional components in camellia oil. [Methods] The aroma compounds in cold-pressed camellia oil and roasted camellia oil are identified by comprehensive two-dimensional gas chromatography and quadrupole mass spectrometry (GC×GC-qMS). The key aroma compounds are further identified based on flavor dilution (FD) factor and odor activity value (OAV). [Results] A total of 17 aldehydes, 5 ketones, 12 alcohols, 10 acids, 13 esters, 10 heterocycles, and 8 others are detected in cold-pressed camellia oil and roasted camellia oil. The key aroma compounds in cold-pressed camellia oil are hexanal, 2-heptanol, ethyl decanoate, ethyl benzoate, and linalool, while those in roasted camellia oil include hexanal, octanal, benzaldehyde, (E)-2-nonenal, (E,E)-2,4-decadienal, 3-methyl-1-butanol, acetic acid, γ-butyrolactone, 2-pentylfuran, 2-ethyl-6-methylpyrazine, and 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine. Roasted camellia oil has a more intense roasted, nutty, and fatty aroma than cold-pressed camellia oil, while cold-pressed camellia oil has higher levels of vitamin E, phytosterols, polyphenols, and squalene. [Conclusion] The aroma compounds and nutritional components in camellia oil are closely related to different processing methods. Roasting is conducive to the formation of aroma compounds, while cold pressing retains more active ingredients.

Keywords: camellia oil; cold-pressing; roasting; aroma compounds; nutritional components

基金项目: 重庆商务职业学院校级基金资助项目 (编号: SWJWKG202208); 全国餐饮职业教育教学指导委员会项目 (编号: CYHZW-YB2023063); 重庆市教育委员会科学技术研究类重点项目 (编号: KJZD-K202204403)

通信作者: 王鹏 (1986—), 男, 重庆商务职业学院讲师, 硕士。E-mail: wangpeng34555@163.com

收稿日期: 2024-10-16 **改回日期:** 2025-08-18

引用格式: 王鹏, 朱凯, 马建林, 等. 冷榨和焙烤山茶油中关键香气化合物及营养成分的比较[J]. 食品与机械, 2025, 41(12): 133-142.

Citation: WANG Peng, ZHU Kai, MA Jianlin, et al. Comparison of key aroma compounds and nutritional components in cold-pressed camellia oil and roasted camellia oil[J]. Food & Machinery, 2025, 41(12): 133-142.

油茶 (*Camellia oleifera* Abel.) 是中国特有的木本油料, 主要分布在西南地区、湘赣南部等地^[1-2]。山茶油含有丰富的多不饱和脂肪酸、维生素 E、角鲨烯、茶多酚、山茶甙、甾醇、黄酮类等活性成分。据报道^[3-4], 山茶油具有重要的保健作用, 主要包括抗氧化、调节血脂、降低胆固醇和保护心血管健康。与橄榄油相比, 山茶油能更好地改善醋酸诱导的抗氧化系统损伤以及增加肠道微生物多样性的潜力, 能预防结肠炎^[3]。

风味是评价山茶油品质好坏的重要指标。研究发现, 采摘时间、加工工艺等会影响山茶油中的香气化合物。况小玲等^[5]采用气相色谱—质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 分析了液压法、螺旋压榨法、浸出法制备的油茶籽油气味的差异, 发现液压法、螺旋压榨法制备的油茶籽油中醛类化合物的种类及百分比最高 (40%~60%)。He 等^[6]比较了微波、油炸、焙烤和蒸汽预处理对山茶籽油中挥发性化合物的影响, 发现蒸汽处理后的山茶籽油的香气化合物主要是醛类和醇类, 而微波和焙烤处理后的香气化合物主要是醛类和杂环类。目前, 关于冷榨山茶油中关键香气化合物的研究较少。He 等^[7]采用固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME) 和 GC-MS 从冷榨山茶油中检测出 22 种香气化合物。采用 GC-MS 在分析香气化合物时可能会出现色谱峰重叠, 从而影响香气化合物的分离效果与定性准确性。全二维气相色谱质谱联用法 (comprehensive two-dimensional gas chromatography and quadrupole mass spectrometry, GC×GC-qMS) 在痕量香气化合物的检测方面具有明显的优势, 适合于未知香气化合物的挖掘^[8]。此外, 芳香提取物稀释分析法 (aroma extract dilution analysis, AEDA) 联合气相色谱—质谱—嗅闻仪 (gas chromatography-mass spectrometry-olfactometer, GC-MS-O) 在识别香气化合物的气味属性及气味强度方面具有显著优势^[7-8]。然而将 GC×GC-qMS 和 AEDA-GC-MS-O 应用于比较冷榨和焙烤山茶油中香气化合物的研究较少。

研究拟以冷榨和焙烤山茶油为研究对象, 选用 GC×GC-qMS 以及 AEDA-GC-MS-O 对山茶油中的香气化合物进行嗅闻分析, 比较冷榨山茶油与焙烤山茶油之间香气化合物的差异, 并比较加工工艺对山茶油营养成分的影响, 旨在为山茶油特征香气标志物的筛选、标准的建立和工艺的优化提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

山茶籽: 产地湖南衡阳;

DB-WAX 毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、DB-17MS 毛细管柱 (1.2 m×0.18 mm×0.18 μm): 美国 J&W 公司;

TG-WAX 毛细管柱 (60 m×0.25 mm, 0.25 μm): 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

二氯甲烷、正己烷: 色谱纯, 德国 Meker 公司;

烷烃 (C₇~C₃₀)、2-甲基-3-庚酮: 美国 Sigma 公司。

1.2 仪器与设备

电子天平: AB104-N 型, 上海第二天平仪器厂;

炒货机: MS-5 型, 常州市金坛迈斯机械有限公司;

榨油机: ZYJ-904 型, 德国 Bestday 公司;

GC×GC-qMS: 8860-5977B 型, 美国安捷伦公司;

新型固态热调制器: SSM 1810 型, 雪景电子科技(上海)有限公司;

GC-MS: Trace1300-ISQ7000 型, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

嗅觉检测器: ODP3 型, 德国 Gerstel 公司;

电子鼻: FOX-4000 型, 法国 Alpha MOS 公司;

高效液相色谱: UltiMate® 3000 型, 美国 Thermo Scientific 公司。

1.3 山茶油制备

(1) 冷榨山茶油: 将干燥去壳后的山茶籽进行清理除杂, 去除灰尘、石块及破损籽粒, 随后进行壳仁分离, 保留纯净茶籽仁。将处理后的茶籽仁直接投入榨油机中 (压榨温度≤60℃) 进行物理压榨, 获得冷榨毛山茶油。离心 (3 000 r/min, 30 min) 去除毛油中的大颗粒杂质, 最终得到澄清的冷榨山茶油。

(2) 焙烤山茶油: 将干燥去壳后的山茶籽进行清理除杂, 去除灰尘、石块及破损籽粒, 随后进行壳仁分离, 保留纯净茶籽仁。称取 6 份 200 g 山茶籽, 将山茶籽置于炒籽机中进行焙烤处理 (150℃, 30 min), 其间不断搅拌确保受热均匀, 焙烤后自然冷却至室温。将焙烤后的山茶籽投入榨油机进行压榨, 将获得的粗油进行离心, 取上层澄清油样, 即得澄清的焙烤山茶油。

1.4 采用 SPME 对山茶油中香气化合物进行提取

根据 Jia 等^[8]的方法。准确称取 5.0 g 山茶油样品到 20 mL 顶空瓶中, 然后分别加入 10 μL 2-甲基-3-庚酮 (0.816 mg/mL) 作为内标。山茶油样品在 50℃ 下保温 20 min 后通过 SPME (1 cm, 50/30 μm DVB/CAR/PDMS) 萃取 30 min。随后将 SPME 萃取头插入 GC-GC-qMS 和 GC-MS-O, 解析时间 5 min, 进样口温度 250℃, 不分流。

1.5 采用 GC-GC-qMS 对山茶油中香气化合物进行鉴定

1.5.1 气相色谱条件 一维和二维色谱柱分别为 DB-WAX 毛细管柱和 DB-17MS 毛细管柱, 柱温的起始温度 40℃, 保持 2 min, 以 5℃/min 升温到 250℃, 保持 2 min。高纯氦气 (纯度 99.999%) 作为载气, 流量 1.5 mL/min。

1.5.2 调制器条件 调制柱为 HV 调制柱 (1.2 m×0.25 mm, 适合沸点范围为 C₅~C₃₀ 的组分), N₂ 吹扫气为 0.15 MPa, 冷阱保持 -50℃。

1.5.3 质谱条件 电子轰击源(EI),电离能 70 eV;离子源温度、MS传输线温度、四极杆温度分别设置为 230, 280, 150 °C。质量扫描范围 m/z 35~500,溶剂延迟时间为 4 min。采用 Canvas 软件(NIST 20 数据库)对 GC×GC-qMS 进行数据处理。

1.6 采用 AEDA 和 GC-MS-O 确定山茶油中香气化合物的 FD 因子

1.6.1 AEDA 选择有经验的人员进行嗅闻分析,使用配套的可控制手柄记录香气的强度和嗅闻时间,并描述气味。随后,将毛细管柱分流比分别设置为 1:3,1:9,1:27,1:81,1:243,⋯,嗅觉分析员进行嗅觉分析,直到无法感知到气味,结束试验。能感知到气味的最大分流比被认为是 FD 因子^[7]。采用 Xcalibur4.1 软件(Thermo Scientific, USA)对 GC-MS-O 结果进行分析,该软件配备了 NIST20 标准质谱数据库可以对香气化合物进行检索。

1.6.2 气相色谱条件 色谱柱为 TG-WAX 毛细管柱;升温程序与 GC-GC-qMS 一致;高纯氮气(纯度 99.999%)为载气,流速 1.5 mL/min。

1.6.3 质谱条件 电子轰击离子源,电子能量 70 eV,传输线温度 280 °C,离子源温度 250 °C,质量扫描范围 m/z 35~500,溶剂延迟 7.5 min。

1.6.4 嗅觉检测器条件 质谱与嗅觉检测器分流比为 1:1,传输线温度 250 °C。

1.7 香气化合物的半定量

参照文献[9]。以 2-甲基-3-庚酮为内标,按式(1)计算香气化合物含量。

$$M = \frac{A_i}{A_{is}} \times M_{is}, \quad (1)$$

式中:

M, M_{is} ——样品中香气化合物和内标的含量,mg/kg;

A_i, A_{is} ——样品中香气化合物和内标的峰面积。

1.8 香气化合物的阈值和 OAV

香气化合物的 OAV 根据其浓度与阈值的比值获得,香气化合物在植物油中的阈值参照文献[8,10—15]。

1.9 感官评价分析

感官评价小组由 10 名经过培训的成员组成(年龄为 23~30 岁,4 男 6 女)。将冷榨山茶油和焙烤山茶油样品分装在无气味的杯子中,首先感官评价人员记录感知到的气味属性,其次用分值(0~5 分)的大小来确定果香、焙烤、坚果、脂肪、青草和汗酸气味的强度,其中 0 分表示没有气味,5 分表示气味非常明显。

1.10 电子鼻分析

使用电子鼻传感器阵列系统对冷榨和焙烤山茶油样品的挥发性气味进行分析。传感器阵列由 17 个金属氧化物传感器组成。称取 1 g 样品到 10 mL 的进样瓶中。样品瓶在 60 °C 下加热并以 500 r/min 的转速搅拌 600 s。然

后,从顶空抽出气体注入传感器腔室。进样量、进样速度和转速分别为 2 500 μ L、600 μ L/s 和 250 r/min。记录数据的时间为 120 s。所有样品分别进行了 4 次重复评估。使用 Alpha Soft(v.8.0)软件对数据进行处理。

1.11 主要营养成分分析

根据 GB 5009.82—2016 第一法测定植物油中维生素 E 的含量;根据 GB/T 25223—2024 中气相色谱法测定植物油中植物甾醇的含量;根据 LS/T 6119—2017 中福林酚法测定植物油中多酚的含量;根据 LS/T 6120—2017 中气相色谱法测定角鲨烯的含量。

1.12 数据统计与分析

采用 SPSS 22.0 软件对数据进行方差分析($P < 0.05$),结果以平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 冷榨和焙烤山茶油中香气化合物的种类和含量

冷榨和焙烤山茶油的 GC×GC-qMS 谱图如图 1(a)和图 1(b)所示。经分析,焙烤山茶油中香气化合物的数量(71 种)要明显多于冷榨山茶油(58 种)。这与 He 等^[6]的结果相似,该研究发现焙烤山茶油中香气化合物的数量

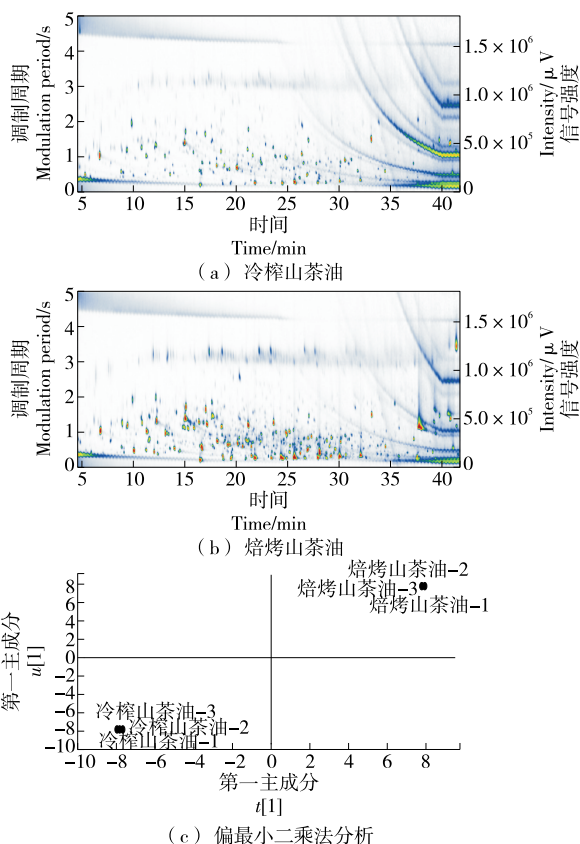


图1 山茶油中香气化合物的 GC×GC-qMS 2D 谱图
Figure 1 GC×GC-qMS 2D spectra of aroma compounds in camellia oil

明显多于冷榨山茶油,香气化合物从以烃类为主转化为以醛类与杂环化合物为主。偏最小二乘法分析(partial least squares discriminant analysis, PLS)可以将冷榨山茶油和焙烤山茶油进行区分,详见图 1(c)。表明焙烤加工明显改变了山茶油的气味属性。

表 1 列出了冷榨和焙烤山茶油中香气化合物的种类和 FD 因子。在山茶油中共鉴定出了 75 种主要的香气化

合物,包括醛类 17 种、酮类 5 种、醇类 12 种、酸类 10 种、酯类 13 种、杂环类 10 种、其他类 8 种。在冷榨山茶油和焙烤山茶油中分别发现了 9 和 12 种醛类具有特征气味属性,其中庚醛(FD 因子为 3)、辛醛(FD 因子为 27)、(*E*)-2-辛烯醛(FD 因子为 3)、苯甲醛(FD 因子为 3)、(*E*)-2-壬烯醛(FD 因子为 27)、(*E*)-2-癸烯醛(FD 因子为 27)、(*E,E*)-2,4-癸二烯醛(FD 因子为 3)在焙烤山茶油中的嗅闻强度明

表 1 冷榨和焙烤山茶油中香气化合物的气味描述以及 FD 因子[†]

Table 1 Odor descriptions and FD factors of aroma compounds in cold-pressed camellia oil and roasted camellia oil							
化合物 种类	化合物名称	CAS	气味描述	RI	鉴定方法	FD 因子	
						冷榨山茶油	焙烤山茶油
醛类	戊醛	110-62-3	杏仁、麦芽、辛辣	976	MS、RI	NS	NS
	己醛	66-25-1	青草、脂肪	1 068	MS、RI、O	81	81
	庚醛	111-71-7	脂肪、柑橘	1 176	MS、RI、O	1	3
	(<i>E</i>)-2-己烯醛	6728-26-3	苹果、绿色	1 218	MS、RI	NS	NS
	辛醛	124-13-0	脂肪、柠檬、青草	1 272	MS、RI、O	3	27
	(<i>E</i>)-2-庚烯醛	18829-55-5	肥皂、脂肪、杏仁	1 310	MS、RI	NS	NS
	壬醛	124-19-6	脂肪、柑橘、绿色	1 378	MS、RI、O	NS	9
	(<i>E</i>)-2-辛烯醛	2548-87-0	绿色、坚果、脂肪	1 422	MS、RI、O	1	3
	糠醛	98-01-1	面包、杏仁	1 466	MS、RI、O	NS	81
	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	4313-03-5	坚果、脂肪	1 474	MS、RI、O	3	1
	癸醛	112-31-2	肥皂、橙皮、牛油	1 488	MS、RI、O	NS	9
	苯甲醛	100-52-7	杏仁、焦糖	1 516	MS、RI、O	1	3
	(<i>E</i>)-2-壬烯醛	18829-56-6	黄瓜、脂肪、绿色	1 547	MS、RI、O	1	27
	苯乙醛	122-78-1	山楂、蜂蜜、甜	1 562	MS、RI	NS	NS
	(<i>E</i>)-2-癸烯醛	3913-81-3	油脂	1 629	MS、RI、O	3	27
	(<i>E,E</i>)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	脂肪、蜡、绿色	1 701	MS、RI	NS	NS
	(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	油炸、脂肪	1 790	MS、RI、O	1	3
酮类	2-庚酮	110-43-0	肥皂	1 164	MS、RI	NS	NS
	2-辛酮	111-13-7	肥皂、汽油	1 283	MS、RI、O	1	NA
	3-羟基-2-丁酮	513-86-0	黄油、奶油	1 290	MS、RI	NS	NS
	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	胡椒、蘑菇、橡胶	1 345	MS、RI	NS	NS
	2-壬酮	821-55-6	热牛奶、肥皂、绿色	1 389	MS、RI、O	1	NA
醇类	1-丁醇	71-36-3	药、水果	1 150	MS、RI	NS	NS
	3-戊烯-2-醇	1569-50-2	绿色	1 183	MS、RI	NS	NS
	2-甲基-1-丁醇	1565-80-6	麦芽	1 213	MS、RI、O	NS	3
	3-甲基-1-丁醇	123-51-3	威士忌、麦芽	1 217	MS、RI、O	NS	3
	1-戊醇	71-41-0	香醋	1 260	MS、RI	NS	NS
	2-庚醇	543-49-7	蘑菇	1 327	MS、RI、O	1	NS
	1-己醇	111-27-3	树脂、花、绿色	1 360	MS、RI	NS	NS
	1-庚醇	111-70-6	化学品、绿色	1 443	MS、RI	NS	NS
	1-壬醇	143-08-8	脂肪、绿色	1 656	MS、RI	NS	NS
	2-呋喃甲醇	98-00-0	焦糖	1 666	MS、RI	NS	NS
	苯甲醇	100-51-6	甜、花	1 859	MS、RI	NS	NS
	苯乙醇	60-12-8	蜂蜜、香料、玫瑰	1 913	MS、RI、O	1	3

续表1

化合物 种类	化合物名称	CAS	气味描述	RI	鉴定方法	FD因子	
						冷榨山茶油	焙烤山茶油
酸类	乙酸	64-19-7	汗酸	1 428	MS、RI、O	NS	9
	2-甲基丙酸	79-31-2	馊味、黄油、奶酪	1 581	MS、RI、O	1	3
	2-甲基丁酸	116-53-0	汗酸	1 632	MS、RI、O	3	9
	戊酸	109-52-4	汗酸	1 759	MS、RI	NS	NS
	(Z)-2-甲基-2-丁烯酸	565-63-9	汗酸	1 822	MS、RI、O	3	27
	己酸	142-62-1	汗酸	1 837	MS、RI、O	9	27
	(E)-2-己烯酸	13419-69-7	脂肪	1 938	MS、RI	NS	NS
	庚酸	111-14-8	腐烂、脂肪	1 971	MS、RI、O	1	9
	辛酸	124-07-2	汗酸、奶酪	2 050	MS、RI、O	1	9
	壬酸	112-05-0	绿色、脂肪	2 155	MS、RI、O	3	27
	2-甲基丁酸乙酯	7452-79-1	苹果	1 064	MS、RI、O	27	27
酯类	3-甲基丁酸乙酯	108-64-5	水果	1 082	MS、RI	NS	NS
	3-甲基丁醇乙酸乙酯	123-92-2	香蕉	1 126	MS、RI	NS	NS
	(E)-2-甲基-2-丁烯酸乙酯	5837-78-5	蘑菇	1 232	MS、RI、O	1	3
	己酸乙酯	123-66-0	苹果皮	1 241	MS、RI	NS	NS
	乳酸乙酯	97-64-3	水果	1 340	MS、RI	NS	NS
	2-甲基丁基 2-甲基异巴豆酸酯	61692-77-1	水果	1 395	MS、RI、O	1	3
	γ -丁内酯	96-48-0	焦糖,甜	1 626	MS、RI、O	NS	9
	癸酸乙酯	110-38-3	葡萄	1 643	MS、RI、O	27	NS
	苯甲酸乙酯	93-89-0	洋甘菊、花、水果	1 652	MS、RI、O	1	NS
	γ -己内酯	695-06-7	香豆素,甜	1 689	MS、RI、O	NS	1
	γ -辛内酯	104-50-7	椰子	1 912	MS、RI、O	NS	3
	γ -壬内酯	104-61-0	椰子、桃子	2 011	MS、RI、O	NS	3
杂环类	2-戊基呋喃	3777-69-3	焦糖	1 236	MS、RI、O	NS	3
	2-甲基吡嗪	109-08-0	烤爆米花	1 290	MS、RI、O	NS	9
	2,5-二甲基吡嗪	123-32-0	可可、烤牛肉	1 342	MS、RI、O	NS	27
	2,6-二甲基吡嗪	108-50-9	烤坚果、可可	1 350	MS、RI	NS	NS
	2-乙基吡嗪	13925-00-3	花生酱、木材	1 358	MS、RI	NS	NS
	2-乙基-6-甲基吡嗪	13925-03-6	榛子	1 363	MS、RI、O	NS	3
	2-乙基-5-甲基吡嗪	13360-64-0	咖啡味、坚果味	1 393	MS、RI、O	NS	3
	2,3,5-三甲基吡嗪	14667-55-1	烤马铃薯	1 410	MS、RI、O	NS	1
	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	13360-65-1	马铃薯、烤	1 456	MS、RI、O	NS	81
	2-乙酰基吡咯	1072-83-9	坚果、核桃、面包	2 002	MS、RI、O	NS	9
其他类	D-柠檬烯	5989-27-5	柑橘、薄荷	1 206	MS、RI、O	1	NS
	苯乙烯	100-42-5	香醋、汽油	1 240	MS、RI	NS	NS
	二甲基三硫	3658-80-8	鱼腥、卷心菜	1 383	MS、RI	NS	NS
	芳樟醇	78-70-6	薰衣草	1 542	MS、RI、O	3	1
	甲基胡椒酚	140-67-0	甘草、八角	1 655	MS、RI	NS	NS
	β -紫罗兰酮	79-77-6	海藻、紫罗兰	1 917	MS、RI	NS	NS
	麦芽酚	118-71-8	焦糖	1 943	MS、RI	NS	NS
	苯酚	108-95-2	酚	1 987	MS、RI、O	NS	1

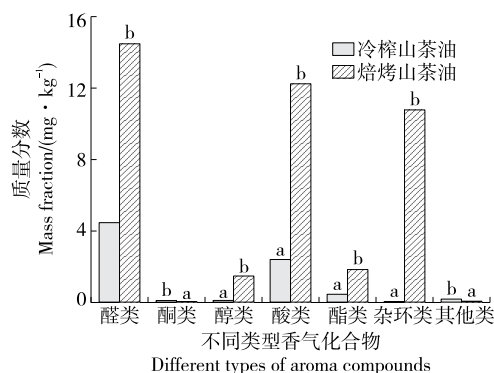
† 香气化合物的气味属性参考风味网站(<http://www.flavornet.org/flavornet.html>);MS表示质谱匹配;RI表示保留指数匹配,参考网站(<https://www.nist.gov/>);O表示嗅闻鉴定;NS表示未嗅闻到该香气化合物。

显高于冷榨山茶油;反过来,(*E,E*)-2,4-庚二烯醛在冷榨山茶油中的嗅闻强度大于焙烤山茶油,这些醛类主要赋予山茶油青草、坚果和油脂气味。He 等^[6,16]研究发现,山茶油中的脂肪醛主要是源自多不饱和脂肪酸(油酸、亚油酸、亚麻酸)的降解。2-辛酮(FD 因子为 1)和 2-壬酮(FD 因子为 1)是冷榨山茶油中的香气化合物。醇类也是山茶油中重要的香气化合物,比如 2-甲基-1-丁醇(FD 因子为 3)、3-甲基-1-丁醇(FD 因子为 3)和苯乙醇(FD 因子为 3)是焙烤山茶油中的重要香气化合物,主要赋予甜香气味;而 2-庚醇(蘑菇,FD 因子为 1)是冷榨山茶油中重要香气化合物。焙烤山茶油中(*Z*)-2-甲基-2-丁烯酸、己酸和壬酸的 FD 因子 ≥ 27 ,Cao 等^[17]研究表明,这些酸类水平的增加会导致山茶油产生不愉快气味。在冷榨和焙烤山茶油中 FD 因子 >1 的酯类有 2-甲基丁酸乙酯(苹果气味)、2-甲基丁基 2-甲基异巴豆酸酯(水果气味)、癸酸乙酯(葡萄气味),这些酯类化合物赋予了山茶油独特的果香气味。其中 2-甲基丁酸乙酯主要通过乙醇与来源于异亮氨酸的降解产物(2-甲基丁酸)酯化合成^[18]。山茶油中醇类和酯类主要来源于氨基酸降解途径,氨基酸在脱氢酶及转氨酶的作用下形成支链酮酸,再经脱羧酶和脱氢酶的作用脱羧或脱氢形成支链醇类和醛类,最终在醇酰基转移酶的作用下形成酯类^[6,16]。这些反应主要与芳香氨基酸(酪氨酸、色氨酸和苯丙氨酸)、支链氨基酸(缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸)和蛋氨酸代谢有关。杂环类化合物主要赋予焙烤山茶油焙烤、坚果和烤肉的气味,其中 2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪和 2-乙酰基吡嗪具有较高的 FD 因子($FD \geq 9$)。在冷榨山茶油中并未检测到以上杂环类化合物。因此,这些杂环类化合物具有作为区分冷榨茶油和焙烤山茶油的香气标志物的潜力。

2.2 冷榨和焙烤山茶油中的关键香气化合物

从图 2 可以看出,醛类(4.48 mg/kg)、酸类(2.43 mg/kg)和酯类(0.48 mg/kg)是冷榨山茶油中最主要的香气化合物。而醛类(14.50 mg/kg)、酸类(12.27 mg/kg)和杂环类(10.79 mg/kg)是焙烤山茶油中主要的香气化合物。彭丝兰等^[19]也在微波、烘烤、蒸制和未处理的山茶油发现了 40 种挥发性成分,主要包括了醛类(占 40.02%~51.88%)、酮类(占 19.37%~27.35%)、醇类(占 10.99%~19.85%)、酯类(占 4.21%~11.44%)和吡嗪类(占 1.25%~6.50%)。

从表 2 可以看出,甲醛(0.80 mg/kg)和己酸(1.01 mg/kg)在冷榨山茶油中占有较大比重;而辛醛(1.63 mg/kg)、壬醛(1.84 mg/kg)、糠醛(1.62 mg/kg)、乙酸(1.84 mg/kg)、(*Z*)-2-甲基-2-丁烯酸(3.22 mg/kg)在焙烤山茶油中占有较大比重。先前的研究同样发现了高温预处理能够促进



同一类型香气化合物上标字母不同表示在 $P < 0.05$ 水平上具有显著性差异

图 2 冷榨和焙烤山茶油中不同类型香气化合物 (FD 因子 ≥ 1) 的浓度

Figure 2 Concentrations of different types of aroma compounds (FD factor ≥ 1) in cold-pressed camellia oil and roasted camellia oil

山茶油中醛类(戊醛、己醛、庚醛、辛醛、苯乙醛、壬醛、癸醛、(*E*)-2-庚烯醛、(*E*)-2-辛烯醛、(*E*)-2-癸烯醛)和杂环类(2-戊基呋喃和 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪)含量的增加^[20]。He 等^[7-8]发现,大多数杂环类的气味阈值较低,对山茶油的整体风味有很大影响。对比冷榨山茶油和焙烤山茶油中杂环类化合物的含量,可以发现焙烤温度增加之后 2-甲基吡嗪和 2,5-二甲基吡嗪的含量显著增加。He 等^[6]发现,在热处理过程中易发生 Maillard 反应和 Strecker 降解,从而导致吡嗪类化合物的形成。Jia 等^[15]发现,随着炒籽温度的增加,浓香山茶油中的吡嗪类化合物的含量也随之增加。吴苏喜等^[21]比较了 6 种不同热处理(蒸炒、微波加热、冷榨、80~90 °C 炒籽 10~20 min)后的压榨山茶油的挥发性香气成分差异,发现冷榨山茶油中挥发物的数量最少。

对比冷榨山茶油和焙烤山茶油中香气化合物的 OAV (表 2),可以发现己醛(OAV 为 8)、庚醛(OAV 为 2)、辛醛(OAV 为 12)、壬醛(OAV 为 3)、(*E*)-2-辛烯醛(OAV 为 5)、(*E,E*)-2,4-庚二烯醛(OAV 为 9)、(*E*)-2-壬烯醛(OAV 为 6)、(*E*)-2-癸烯醛(OAV 为 3)是焙烤山茶油中主要的醛类物质。此外,焙烤山茶油中 $OA \geq 1$ 的杂环类主要包括 2-戊基呋喃、2-乙基-6-甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪。由此可知,醛类和杂环类是焙烤山茶油中关键的香气化合物。研究表明,己醛和(*E*)-2-壬烯醛分别是由亚油酸经脂肪氧合酶(lipoxygenase, LOX)氧化生成 13-或 9-氢过氧化物,再经氧化氢裂解酶生成^[6,16];辛醛、壬醛、癸醛、(*E*)-2-癸烯醛是由油酸经 LOX 氧化生成氢过氧化物,再经氧化氢裂解酶生成^[16]。在冷榨山茶油中共检测到 23 种

表2 冷榨山茶油和焙烤山茶油中香气化合物的含量和OAV[†]

Table 2 Content and OAV of aroma compounds in cold-pressed camellia oil and roasted camellia oil

香气化合物	含量/(mg·kg ⁻¹)		阈值/(mg·kg ⁻¹)	OAV	
	冷榨山茶油	焙烤山茶油		冷榨山茶油	焙烤山茶油
己醛	2.21±0.03 ^a	2.45±0.05 ^b	0.3 ^[10]	7	8
庚醛	0.38±0.01 ^a	0.77±0.02 ^b	0.5 ^[10]	<1	2
辛醛	0.16±0.02 ^a	1.63±0.04 ^b	0.14 ^[10]	1	12
壬醛	ND	1.84±0.03	0.61 ^[11]	ND	3
(<i>E</i>)-2-辛烯醛	0.12±0.05 ^a	0.62±0.01 ^b	0.12 ^[10]	1	5
糠醛	0.07±0.01 ^a	1.62±0.04 ^b	0.7 ^[12]	<1	2
(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	0.09±0.00 ^a	0.44±0.03 ^b	0.05 ^[12]	2	9
癸醛	0.03±0.00 ^a	0.94±0.03 ^b	0.65 ^[13]	1	2
苯甲醛	0.80±0.04 ^a	1.85±0.07 ^b	0.69 ^[12]	1	3
(<i>E</i>)-2-壬烯醛	0.43±0.03 ^a	0.87±0.03 ^b	0.14 ^[10]	3	6
(<i>E</i>)-2-癸烯醛	0.02±0.00 ^a	0.91±0.04 ^b	0.322 ^[8]	<1	3
(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	0.18±0.02 ^a	0.57±0.02 ^b	0.066 ^[10]	3	9
2-辛酮	0.07±0.01	0.05±0.01	0.5 ^[12]	<1	<1
2-壬酮	0.07±0.01	0.03±0.00	0.012 ^[8]	6	2
2-甲基-1-丁醇	ND	0.52±0.02	0.162 ^[8]	ND	3
3-甲基-1-丁醇	ND	0.71±0.04	0.112 ^[8]	ND	6
2-庚醇	0.04±0.01	ND	0.01 ^[13]	4	ND
苯乙醇	0.06±0.01 ^a	0.28±0.03 ^b	0.132 ^[15]	<1	2
乙酸	ND	1.84±0.03	0.35 ^[10]	ND	5
2-甲基丙酸	0.08±0.01 ^a	0.42±0.02 ^b	0.057 9 ^[8]	1	7
2-甲基丁酸	0.51±0.03 ^a	1.43±0.07 ^b	0.11 ^[8]	5	13
(<i>Z</i>)-2-甲基-2-丁烯酸	0.22±0.02 ^a	3.22±0.08 ^b	0.211 ^[8]	1	15
己酸	1.01±0.05 ^a	2.19±0.07 ^b	0.46 ^[10]	2	5
庚酸	0.35±0.03 ^a	1.42±0.06 ^b	0.1 ^[13]	4	14
辛酸	0.21±0.02 ^a	0.83±0.03 ^b	0.072 4 ^[8]	3	12
壬酸	0.05±0.01 ^a	0.92±0.04 ^b	0.035 ^[8]	1	26
2-甲基丁酸乙酯	0.03±0.00	0.04±0.00	0.000 4 ^[10]	75	98
(<i>E</i>)-2-甲基-2-丁烯酸乙酯	0.05±0.01 ^a	0.11±0.01 ^b	0.005 85 ^[8]	8	20
2-甲基丁基 2-甲基异巴豆酸酯	0.18±0.02 ^a	0.46±0.03 ^b	0.006 5 ^[8]	28	70
γ-丁内酯	0.02±0.00 ^a	0.34±0.04 ^b	0.06 ^[8]	<1	6
癸酸乙酯	0.08±0.01	ND	0.015 ^[15]	6	ND
苯甲酸乙酯	0.12±0.03	ND	0.033 8 ^[8]	3	ND
γ-己内酯	ND	0.01±0.00	0.018 ^[8]	ND	<1
γ-辛内酯	ND	0.51±0.03	0.256 ^[15]	ND	2
γ-壬内酯	ND	0.41±0.04	0.150 ^[15]	ND	3
2-戊基呋喃	0.05±0.01 ^a	0.67±0.05 ^b	0.116 ^[15]	<1	6
2-甲基吡嗪	ND	0.23±0.02	0.178 ^[15]	ND	1
2,5-二甲基吡嗪	ND	2.12±0.08	2 ^[12]	ND	1
2-乙基-6-甲基吡嗪	ND	0.93±0.03	0.051 ^[12]	ND	18
2-乙基-5-甲基吡嗪	ND	1.34±0.06	1 ^[12]	ND	1
2,3,5-三甲基吡嗪	ND	0.45±0.03	0.29 ^[14]	ND	2
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	ND	1.93±0.06	0.079 ^[12]	ND	25
2-乙酰基吡咯	0.02±0.01 ^a	3.11±0.09 ^b	0.353 6 ^[8]	<1	9
<i>D</i> -柠檬烯	0.11±0.01	ND	0.18 ^[12]	<1	ND
芳樟醇	0.05±0.01	ND	0.029 ^[15]	2	ND
苯酚	0.03±0.00 ^a	0.09±0.01 ^b	0.1 ^[12]	<1	<1

[†] 不同油样之间上标字母不同表示在 $P<0.05$ 水平上具有显著性差异;ND表示未检测出。

香气化合物的 $OAV \geq 1$ 。从图 3 可以观察到,2-壬酮、2-庚醇、癸酸乙酯、苯甲酸乙酯、芳樟醇是冷榨山茶油中关键香气化合物。先前的研究仅在冷榨山茶油中发现 6 种关键香气化合物的 $OAV \geq 1$ ^[7]。

2.3 冷榨和焙烤山茶油的气味感官评价和电子鼻分析

从图 4(a)可以看出,冷榨山茶油具有明显的木头气味、刺鼻气味和果香气味。相比较冷榨山茶油,焙烤山茶油中的焙烤气味、甜香气味、坚果气味和青草气味的强度明显增加,这主要与醛类、醇类、酸类和杂环类化合物相关^[8,15,22]。值得注意的是,Cao 等^[22]采用化学计量法发现辛辣、刺鼻气味属性与戊醛、辛醇、乙酸、戊酸有关;青草气味与己醛、(E)-2-己烯醛、辛醛、(E)-2-庚烯醛、壬醛有关;(E)-2-辛烯醛、(E)-2-癸烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、2-庚醇、己醇与木头气味高度相关。Cao 等^[17]发现,2-甲基

丁酸乙酯、 γ -丁内酯和 γ -己内酯是山茶油中主要果香气化合物。Sanchez-Ortiz 等^[16]认为,橄榄油果香气味与乙酸己酯和乙酸乙酯的含量密切相关。从感知结果来看,山茶油的气味特征非常独特,尤其具有明显的果香气味,不同于其他植物油,比如菜籽油和芝麻油虽然具有明显的焙烤和坚果气味,但缺乏果香气味^[23-24]。

图 4(b)展示了冷榨山茶油和焙烤山茶油在不同传感器阵列上的响应值,传感器 T40/1、T40/2、P30/2、P40/2、P30/1、PA/2、T70/2、P40/1、P10/2、P10/1 和 T30/1 在区分冷榨山茶油和焙烤山茶油上发挥了更重要的作用。图 4(c)展示了冷榨山茶油和焙烤山茶油的 PCA 分析,其中 PC1

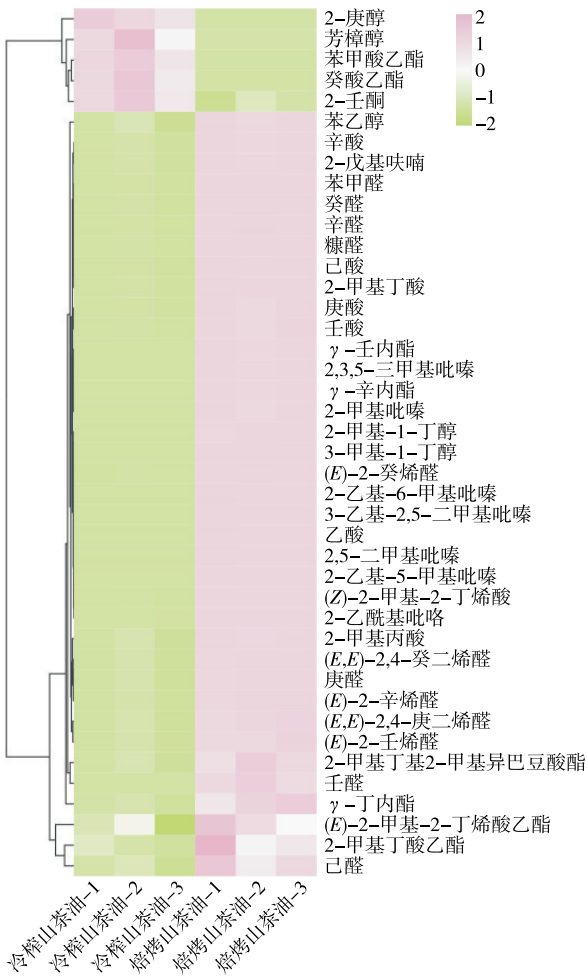
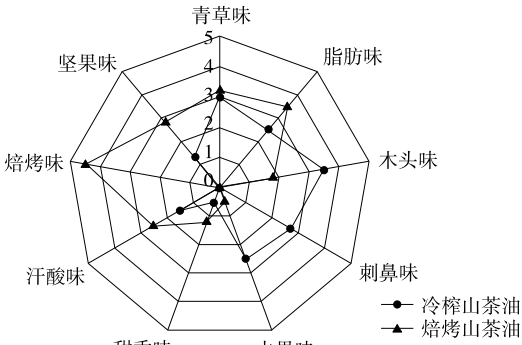
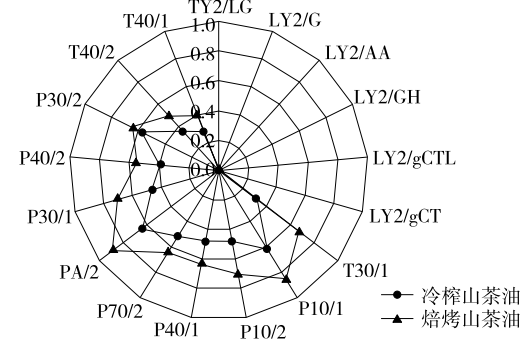


图 3 冷榨山茶油和焙烤山茶油中关键香气化合物 ($OAV \geq 1$) 的热图

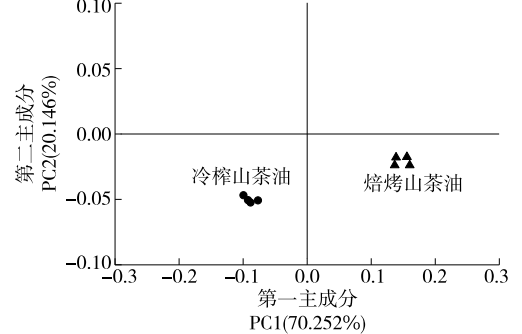
Figure 3 Heat map of key aroma compounds ($OAV \geq 1$) in cold-pressed camellia oil and roasted camellia oil



(a) 感官评价得分示意图



(b) 电子鼻雷达图



(c) 电子鼻的PCA分析图

图 4 冷榨和焙烤山茶油的气味评价

Figure 4 Odor evaluation of cold-pressed camellia oil and roasted camellia oil

解释了 70.252% 的电子鼻挥发物数据变化, PC2 解释了 20.146% 的数据变化。根据挥发性香气化合物的第一和第二主成分可以有效区分冷榨山茶油和焙烤山茶油。

2.4 冷榨山茶油和焙烤山茶油中营养成分含量

从表 3 可以看出, 冷榨山茶油中的维生素 E、植物甾醇、多酚、角鲨烯的含量明显高于焙烤山茶油。因此, 相比较热榨山茶油, 冷榨山茶油中保留了更多的营养成分。

表 3 冷榨山茶油和焙烤山茶油中营养指标的含量[†]

Table 3 Content of nutritional indicators in cold-pressed camellia oil and roasted camellia oil mg/kg				
营养成分	维生素 E	植物甾醇	多酚	角鲨烯
冷榨山茶油	259.1±7.6 ^a	1 890.2±10.5 ^a	238.1±6.6 ^a	641.3±3.95 ^a
焙烤山茶油	188.1±4.3 ^b	1 345.3±20.6 ^b	189.1±9.8 ^b	430.1±5.41 ^b

† 同列上标字母不同表示在 $P<0.05$ 水平上具有显著性差异。

3 结论

该研究基于固相微萃取结合全二维气相色谱质谱联用法和气相色谱—质谱—嗅闻技术鉴定了冷榨和焙烤山茶油中香气化合物。从冷榨山茶油和焙烤山茶油中共鉴定出 75 种香气化合物。醛类、酸类和酯类是冷榨山茶油中最丰富的香气化合物, 醛类、酸类、杂环类是焙烤山茶油中关键香气化合物。从内标法定量结果看, 焙烤山茶油中香气化合物的浓度从大到小依次为醛类>酸类>杂环类>酯类>醇类>酮类>其他类。冷榨山茶油的关键香气化合物包括己醛、2-壬酮、2-庚醇、2-甲基丁酸乙酯、癸酸乙酯和苯甲酸乙酯; 而焙烤山茶油的关键香气化合物以壬醛、 γ -辛内酯、己酸、辛酸、2-乙基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪和 4-烯丙基苯甲醚为主。综合而言, 冷榨山茶油具有明显的木头气味、刺鼻气味和果香气味; 焙烤山茶油的主体香气呈现浓郁焙烤和坚果风味。此外, 相比较焙烤山茶油, 冷榨山茶油具有更高水平的营养成分(维生素 E、植物甾醇、多酚、角鲨烯)。今后将进一步优化加工工艺以及参数, 以获得良好风味和营养均衡的山茶油。

参考文献

- [1] SHI T, WU G C, JIN Q Z, et al. Camellia oil authentication: a comparative analysis and recent analytical techniques developed for its assessment. A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 97: 88-99.
- [2] ZHONG H Y, BEDGOOD D R, BISHOP A G, et al. Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils[J]. Food Chemistry, 2007, 100(4): 1 544-1 551.

- [3] LEE W T, TUNG Y T, WU C C, et al. Camellia oil (*Camellia oleifera* Abel.) modifies the composition of gut microbiota and alleviates acetic acid-induced colitis in rats[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(28): 7 384-7 392.
- [4] 王瑞锋, 周宁, 陈龙, 等. 山茶油干预的阿尔茨海默病小鼠尿液代谢组学分析[J]. 食品科学, 2024, 45(8): 114-121.
WANG R F, ZHOU N, CHEN L, et al. Urine metabolomics analysis of the intervention effect of camellia oil in mice with alzheimer's disease[J]. Food Science, 2024, 45(8): 114-121.
- [5] 况小玲, 徐俐, 张红梅. 不同加工工艺对油茶籽风味物质的影响[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(6): 89-93.
KUANG X L, XU L, ZHANG H M. Different processes impact on flavor of camellia seed oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2012, 27(6): 89-93.
- [6] HE J H, WU X H, ZHOU Y, et al. Effects of different preheat treatments on volatile compounds of camellia (*Camellia oleifera* Abel.) seed oil and formation mechanism of key aroma compounds[J]. Journal of Food Biochemistry, 2021, 45(3): e13649.
- [7] HE J H, WU X H, YU Z L. Microwave pretreatment of camellia (*Camellia oleifera* Abel.) seeds: effect on oil flavor[J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130388.
- [8] JIA X, DENG Q C, YANG Y N, et al. Unraveling of the aroma-active compounds in virgin camellia oil (*Camellia oleifera* Abel) using gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry, aroma recombination, and omission studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(32): 9 043-9 055.
- [9] YANG X, YANG F, LIU Y, et al. Identification of key off-flavor compounds in thermally treated watermelon juice via gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, aroma recombination, and omission experiments[J]. Foods, 2020, 9 (2): 227.
- [10] NEUGEBAUER A, SCHIEBERLE P, GRANVOGL M. Characterization of the key odorants causing the musty and fusty/muddy sediment off-flavors in olive oils[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(49): 14 878-14 892.
- [11] NEUGEBAUER A, GRANVOGL M, SCHIEBERLE P. Characterization of the key odorants in high-quality extra virgin olive oils and certified off-flavor oils to elucidate aroma compounds causing a rancid off-flavor[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(21): 5 927-5 937.
- [12] ZHOU Q, JIA X, YAO Y Z, et al. Characterization of the aroma-active compounds in commercial fragrant rapeseed oils via monolithic material sorptive extraction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(41): 11 454-11 463.
- [13] MORALES M T, LUNA G, APARICIO R. Comparative study of virgin olive oil sensory defects[J]. Food Chemistry, 2005, 91

- (2): 293-301.
- [14] POEHLMANN S, SCHIEBERLE P. Characterization of the aroma signature of styrian pumpkin seed oil (*Cucurbita pepo* subsp. *pepo* var. *Styriaca*) by molecular sensory science[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(12): 2 933-2 942.
- [15] JIA X, ZHOU Q, HUANG D, et al. Insight into the comparison of key aroma-active compounds between camellia oils from different processing technology[J]. Food Chemistry, 2024, 430: 137090.
- [16] SANCHEZ-ORTIZ A, ROMERO-SEGURA C, GAZDA V E, et al. Factors limiting the synthesis of virgin olive oil volatile esters[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60 (5): 1 300-1 307.
- [17] CAO W M, LIN L, NIU Y W, et al. Characterization of aroma volatiles in camellia seed oils (*Camellia oleifera* Abel.) by HS-SPME/GC/MS and electronic nose combined with multivariate analysis[J]. Food Science and Technology Research, 2016, 22 (4): 497-505.
- [18] WU W L, XIAO G S, YU Y S, et al. Effects of high pressure and thermal processing on quality properties and volatile compounds of pineapple fruit juice[J]. Food Control, 2021, 130: 108293.
- [19] 彭丝兰, 刘思思, 易有金, 等. 基于气相色谱—离子迁移谱技术分析不同预处理技术对压榨山茶油风味的影响[J]. 中国油脂, 2024, 49(8): 48-55.
- PENG S L, LIU S S, YI Y J, et al. Analysis of effect of different pretreatment technology on the flavor of pressed oil-tea camellia seed oil based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy[J]. China Oils and Fats, 2024, 49(8): 48-55.
- [20] 罗贤飞. 烘焙条件对油茶籽油抗氧化能力和风味物质的影响研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2023: 44-46.
- LUO X F. Study on the effect of roasting conditions on antioxidant capacity and flavor substances of camellia seed oil [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2023: 44-46.
- [21] 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.
- WU S X, HUANG Y H, WU Y, et al. Flavor differences of pressed oil-tea camellia seed oils with different heat treatments [J]. China Oils and Fats, 2020, 45(11): 14-20.
- [22] CAO J, JIANG X, CHEN Q Y, et al. Oxidative stabilities of olive and camellia oils: possible mechanism of aldehydes formation in oleic acid triglyceride at high temperature[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 118: 108858.
- [23] YIN W T, MA X T, LI S J, et al. Comparison of key aroma-active compounds between roasted and cold-pressed sesame oils[J]. Food Research International, 2021, 150: 110794.
- [24] JIA X, WANG L F, ZHENG C, et al. Key odorant differences in fragrant *Brassica napus* and *Brassica juncea* oils revealed by gas chromatography-olfactometry, odor activity values, and aroma recombination[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(50): 14 950-14 960.