

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90010

基于浸出茶油香气成分压榨茶油掺伪模型及应用

Adulteration model establishment of camellia oil based on aroma components extracted from camellia oil and its application

陈则铭 赵鑫鑫 朱晓阳 周波 钟海雁

CHEN Ze-ming ZHAO Xin-xin ZHU Xiao-yang ZHOU Bo ZHONG Hai-yan

(中南林业科技大学食品学院, 湖南长沙 410004)

(College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:目的:解决压榨油茶籽油中掺入浸出油茶籽油的定量检测问题。方法:采用 HS-SPME-GC-MS 法对精炼浸出茶油和 3 种添加香精浸出茶油的关键香气成分进行测定和分析;将 4 种原香茶油和 10 种烤香茶油的香气成分相对含量与浸出茶油的香气成分相对含量进行对比,用浸出茶油中特有的香气成分作为特征数据进行 Fisher 判别分析,并建立 LDA 模型。结果:精炼浸出茶油中关键挥发性成分依次为 (*E*)-2-癸烯醛、辛醛、(*E*)-2-壬烯醛和壬醛;3 种添加香精的浸出茶油中特有的香精香气成分为 2-甲氧基-3-甲基吡嗪、甲基环戊烯醇酮和 2-甲基吡嗪。LDA 模型对原香及烤香茶油的判别正确率分别达到 84.0% 和 83.6%,能够鉴别原香及烤香茶油中掺伪比例为 10% 及以上的浸出茶油。结论:原香茶油的 LDA 模型能够很好地鉴别出添加茶油香精的浸出茶油,但烤香茶油的模型无法鉴别。

关键词:香气成分;压榨茶油;浸出茶油;掺伪;LDA

Abstract: Objective: This study aimed to solve the problem of quantitative detection of adulteration of extracted camellia seed oil into pressed camellia seed oil. **Methods:** HS-SPME-GC-MS was used to determine and analyze the key aroma components of refined camellia oil and three kinds of extracted camellia oil with essence. The relative contents of aroma components in 4 kinds of original camellia oil and 10 kinds of roasted camellia oil were compared with those in extracted camellia oil. Fisher discriminant analysis was carried out with the characteristic data of aroma components in extracted camellia oil, and LDA model was established. **Results:** The key volatile components in tea oil ex-

tracted by refining were (*E*)-2-decenal, octanal, (*E*)-2-nonenal and nonaldehyde. The special aroma components of the three flavoring extracts were 2-methoxy-3-methylpyrazine, methyl cyclopentenolone and 2-methylpyrazine. The accuracy of LDA model was 84.0% and 83.6%, respectively, and it could identify the adulterated tea oil with 10% or more in the original and roasted tea oil. **Conclusion:** The LDA model of original camellia oil could well identify the extracted camellia oil with tea oil essence, but could not work in the model of roasted camellia oil.

Keywords: aroma component; pressed camellia oil; extracted camellia oil; adulteration; LDA (linear discriminant analysis)

油茶(*Camellia oleifera*),山茶科山茶属常绿灌木或小乔木,是中国特有的一种木本油料树种,广泛分布于南方丘陵地带,其籽所制得的油脂称为油茶籽油。山茶籽油中不饱和脂肪酸高达 90%,并含有丰富的角鲨烯、甾醇、维生素 E、酚类化合物等生物活性成分,具有一定的营养保健作用^[1],特别是压榨制备的油茶籽油深受消费者喜爱。因此,市面上出现了不少在浸出油中添加“茶油香精”或在压榨油中添加部分浸出油来冒充压榨油出售的情况。近年来,科研工作者对茶油产品掺伪鉴别做了大量研究。Xie 等^[2]提出了利用 GC-MS 检测茶油与大豆油掺假的方法。张东生等^[3]采用 GC 分析茶油与其他植物油的脂肪酸组分差异,再结合 PCA、PLS-DA 等数学分析方法能够很好地区分出茶油。Hai 等^[4]采用电子鼻和人工神经网络(ANN)模型相结合的方法检测山茶籽油和芝麻油中掺入的玉米油,结果表明不同类型的油之间传感器信号存在显著差异,并且能够很好地识别芝麻油中的掺假情况。Li 等^[5]比较了差示扫描量热法(DSC)和 GC 应用于茶油掺伪鉴别的效果,发现 DSC 的效果更好。Li 等^[6]采用近红外光谱与模式识别结合的方法辨别纯茶油和掺伪茶油,能够达到 98.3% 的正确分类率,但不能确定

基金项目:湖南省林业科技创新基金项目(编号:XLK202101-02)

作者简介:陈则铭,男,中南林业科技大学在读硕士研究生。

通信作者:钟海雁(1963—),男,中南林业科技大学教授,博士。

E-mail: zhonghaiyan631210@126.com

收稿日期:2021-11-11

掺伪油的种类和掺伪百分比。吴翠蓉^[7]利用 SPME-GC-MS 分离得到 50 种茶油挥发性成分,筛选出区别于菜籽油、大豆油、玉米油和棉籽油的特征挥发性组分,建立了掺假油中茶油含量与特征组分含量变化回归方程。周波等^[8]运用主成分分析和 Fisher 判别方法,建立了油茶籽油掺伪鉴别模型。但是基于不同的油茶品种和制油工艺,香气成分的种类和含量会有较大差异,难以准确定量,应用于掺伪鉴别也有一定的局限性。

研究拟通过 HS-SPME-GC-MS 和感官评价等方法,对精炼浸出茶油和 3 种添加茶油香精的浸出茶油进行关键香气成分测定和感官分析,基于 2 类压榨茶油的香气成分建立 LDA 模型,并应用模型对浸出茶油进行鉴别,以期为压榨茶油中掺入浸出茶油的鉴别研究提供依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

精炼浸出茶油:编号为 J1,湖南永兴泰宇茶油有限公司;

茶油香精:将 3 种品名不同的茶油香精分别以 0.1% 的比例掺入 J1 中,得到 3 种添加香精的浸出茶油样品,编号为 X1、X2、X3,市售;

原香茶油:均为冷榨法制取,分别来自湖南省衡阳、邵阳等油茶主产地,采用湖南地区传统压榨法制取的有代表性的原香茶油产品,编号为 Y1、Y2、Y3,详细信息见表 1,市售;

茶油样品 CW1:按冷榨工艺自制;

烤香茶油:均为热榨法制取,分别来自海南省澄迈、琼海等油茶主产地具有代表性的烤香茶油产品,编号为 H1、H2,市售;

茶油样品 CW2、CW3、CW4、CS1、CS2、CS3、CS4、CS5:详细信息见表 2,按烤香型茶油工艺自制;

掺伪浸出茶油:在 4 种原香茶油和 10 种烤香茶油中分别掺入 5%、10%、15%、20%、40% 的浸出茶油 J1,共得到 70 种掺伪样品,其具体编号见表 3。

1.2 试验仪器

气相色谱-质谱联用仪:7890B/5977A 型,美国 Agilent Technologies 公司;

表 1 具有代表性的茶油产品

Table 1 Representative camellia oil products

编号	名称	来源
Y1	原香山茶油	湖南大三湘茶油股份有限公司
Y2	宝庆桂芳山茶油	湖南华强粮油发展有限公司
Y3	茶籽油	湖南日恋茶油有限公司
H1	寿百山古茶油	海南澄迈乐香生态农业开发有限公司、中南林业科技大学联合研发
H2	山柚油	海南省琼海市

表 2 实验室自制茶油样品信息表

Table 2 The information of camellia oil samples from laboratory made

编号	来源或条件
CW1	油茶籽粉碎,90℃焙炒 1 h,再压榨
CW2	油茶籽粉碎,120℃焙炒 1 h,再压榨
CW3	油茶籽粉碎,150℃焙炒 1 h,再压榨
CW4	油茶籽粉碎,180℃焙炒 1 h,再压榨
CS1	油茶籽粉碎,150℃焙炒 10 min,再压榨
CS2	油茶籽粉碎,150℃焙炒 20 min,再压榨
CS3	油茶籽粉碎,150℃焙炒 30 min,再压榨
CS4	油茶籽粉碎,150℃焙炒 40 min,再压榨
CS5	油茶籽粉碎,150℃焙炒 50 min,再压榨

表 3 掺伪样品的掺伪量以及编号

Table 3 Quantity and number of adulterated sample

编号	5% J1	10% J1	15% J1	20% J1	40% J1
Y1	Y15	Y110	Y115	Y120	Y140
Y2	Y25	Y210	Y215	Y220	Y240
Y3	Y35	Y310	Y315	Y320	Y340
H1	H15	H110	H115	H120	H140
H2	H25	H210	H215	H220	H240
CW1	CW15	CW110	CW115	CW120	CW140
CW2	CW25	CW210	CW215	CW220	CW240
CW3	CW35	CW310	CW315	CW320	CW340
CW4	CW45	CW410	CW415	CW420	CW440
CS1	CS15	CS110	CS115	CS120	CS140
CS2	CS25	CS210	CS215	CS220	CS240
CS3	CS35	CS310	CS315	CS320	CS340
CS4	CS45	CS410	CS415	CS420	CS440
CS5	CS55	CS510	CS515	CS520	CS540

毛细色谱柱:HP-5MS 型(30 m × 250 μm × 0.25 μm),美国 Agilent Technologies 公司;

固相微萃取手柄:57348-U(50/30 μm DVB/CAR/PDMS)SPME 型,美国 Supelco 公司;

固相微萃取头:美国 Supelco 公司;

电子天平:OHAUS CP224C 型,美国 OHAUS 公司;

加热搅拌器:RCTbasic 型,德国 IKA 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 茶油理化性质分析

(1) 酸价:按 GB 5009.229—2016 执行。

(2) 过氧化值:按 GB 5009.227—2016 执行。

1.3.2 茶油香气成分的 HS-SPME-GC-MS 分析

(1) HS-SPME、GC/MS 条件与定性定量分析:参照朱晓阳等^[9]的方法。

(2) 关键香气成分的确定:参照刘登勇等^[10]的方法。

1.4 数据统计分析

所有试验重复 3 次,采用 SPSS 22.0 软件进行 LDA 分析,采用 Origin 9.0 和 Excel 2016 软件进行数据处理和绘图。

2 结果与讨论

2.1 理化性质分析

由试验结果可知,所用茶油样品的酸价及过氧化值均符合国家标准^[11]。

2.2 挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 分析

由表 4、表 5 可知,J1、X1、X2 和 X3 均鉴定出 17 种香气成分,4 种茶油中共鉴定出 20 种香气成分。4 种茶油的主要香气成分为醛类,其中 J1 为 9 种,X1~X3 为 8 种,且香气成分组成和相对含量均很相似。虽然己酸的相对含量均达到 50% 左右,在香气成分中含量最高,但由于其感觉阈值较高,所以对茶油风味贡献不大。

由表 5 可知,J1 中的关键香气成分为 4 种,X1~X3 中的关键香气成分均为 3 种,4 种茶油中共有 4 种关键香气成分。X1~X3 中的关键香气成分(*E*)-2-癸烯醛、(*E*)-2-壬烯醛和壬醛在 J1 中均存在,且 ROAV 值也较接近,

表明这些关键香气成分是精炼浸出茶油中本身存在的成分。因此选择 X1~X3 中存在而在 J1 中不存在的香气成分进行分析,计算其 ROAV 值,结果见表 6。

由表 6 可知,添加香精茶油中特有的香气成分为 2-甲氧基-3-甲基吡嗪、甲基环戊烯醇酮和 2-甲基吡嗪,其中 2-甲氧基-3-甲基吡嗪对风味贡献最大,其次是具有类似咖啡的焦糖香气的甲基环戊烯醇酮、具有爆米花香气的 2-甲基吡嗪,其特有香气主要由食用香精香料成分提供,且 GB 2760—2014 中允许使用这 3 种食用香精香料,但也规定了不得添加食品用香料、香精的食品名单,其中包括植物油脂。因此,在茶油中添加这种茶油香精实际上是违法行为,应该被杜绝。

2.3 掺伪浸出茶油模型建立及应用

2.3.1 原香茶油掺伪浸出茶油的模型建立及应用 由表 7 可知,4 种原香茶油的香气成分相对含量与 J1 的香气成分比较后,得到 28 个香气成分变量数据,分别为 3-甲基丁醛、己醛、苯甲醛、苯乙醛、庚醛、辛醛、(*E*)-2-辛烯醛、壬醛、(*E*)-2-壬烯醛、癸醛、(*E*)-2-癸烯醛、(*E,E*)-2,4-癸二烯醛、2-十一烯醛、3-甲基丁醇、辛醇、苯乙醇、苯乙炔、己酸、(*Z*)-2-甲基-2-甲基丁酯-2-丁烯酸、辛酸、(*E*)-2-甲基-3-甲基丁酯-2-丁烯酸、壬酸、乙酸乙酯、糠醛、(*Z*)-3-

表 4 加香茶油的挥发性成分相对含量

Table 4 Relative content of volatile components in solvent extracted camellia oil

种类	香气成分	保留时间/min	相对含量/%			
			J1	X1	X2	X3
醛类	庚醛	10.026	2.87±0.36	0.99±0.19	0.96±0.01	1.01±0.02
	(<i>Z</i>)-2-庚烯醛	11.984	3.79±0.43	1.46±0.34	1.32±0.14	1.39±0.08
	辛醛	13.593	4.92±1.02	—	—	—
	壬醛	16.946	15.57±2.49	5.95±1.21	5.50±0.42	6.08±0.72
	(<i>E</i>)-2-壬烯醛	18.673	1.53±0.32	0.64±0.16	0.60±0.09	0.63±0.04
	癸醛	20.033	1.00±0.26	0.38±0.05	0.34±0.07	0.35±0.05
	(<i>E</i>)-2-癸烯醛	21.641	21.49±3.69	8.40±0.83	8.38±1.72	8.73±0.50
	(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	22.561	4.76±0.82	2.30±0.14	2.46±0.46	2.54±0.38
	2-十一烯醛	24.425	16.61±2.15	6.58±0.31	7.03±0.83	7.56±0.72
	醇类	1-庚醇	12.572	1.53±0.17	—	—
1-辛醇		15.949	2.73±0.35	0.90±0.18	0.86±0.12	0.92±0.15
酸类	己酸	13.379	2.23±0.73	51.06±3.51	49.75±6.01	50.59±5.21
	庚酸	16.436	0.11±0.02	—	—	—
	辛酸	19.356	3.57±0.92	1.67±0.29	1.49±0.46	1.39±0.18
	壬酸	22.069	1.37±0.54	0.95±0.30	1.33±0.62	1.22±0.49
吡嗪类	2-甲基吡嗪	7.456	—	2.01±0.72	2.11±0.30	1.80±0.67
	2-甲氧基-3-甲基吡嗪	12.501	—	1.63±0.06	1.50±0.02	1.60±0.04
	2,4-二甲基己烷	6.542	12.67±1.68	4.37±0.55	4.41±0.05	4.65±0.32
其他类	甲基环戊烯醇酮	14.548	—	9.48±0.23	10.59±1.30	8.03±0.72
	1-十五烯	27.404	3.25±0.52	1.23±0.09	1.36±0.15	1.50±0.13

4-二甲基-3-己烯-2-酮、2,4-二甲基己烷、(Z)-2-庚烯醛和 1-十五烯。

将 3 类样品的香气成分相对含量进行分组:4 种原香茶油设为组 1,1 种浸出茶油设为组 2,20 种掺伪茶油设为组 3,将 25 个样品中的 28 个特征香气成分作为指标代入到 SPSS 22.0 软件,选择步进式判别分析,得到 Fisher 判别函数式:

$$Y_1 = 0.028 \times C_{3\text{-甲基丁醛}} + 0.469 \times C_{己醛} + 0.042 \times C_{苯甲醛} + 1.227 \times C_{苯乙醛} - 7.083. \quad (1)$$

各香气成分变量均为其相对含量值,变量的回归系数越大,表明其对判别过程的贡献越大。由式(1)可知,苯乙醛和己醛对判别过程的贡献最大。

模型的特征值为 2.745,典型相关性为 0.856,表明该判别函数效果较好。将 3 种添加茶油香精的浸出茶油作为测试数据,使用该模型对训练数据及测试数据进行分类鉴别,判别结果见表 8。

由表 8 可知,训练数据的判别正确率达 84%,只有掺

伪比例为 5% 的 4 个样品被误判为原香茶油。因此该判别模型能够鉴别原香茶油中掺伪比例为 10% 及以上的浸出茶油。同时,测试数据的判别正确率达 100%,即使添加了香精,也能够判别出浸出茶油。

综上,全部数据的总体判别正确率为 85.7%;根据原香茶油香气成分组成和相对含量建立的 LDA 模型能够鉴别原香茶油中掺伪比例为 10% 及以上的浸出茶油,也可以很好地鉴别出添加茶油香精的浸出茶油。

2.3.2 烤香茶油掺伪浸出茶油模型建立及应用 由表 9 可知,10 种烤香茶油的香气成分相对含量与 J1 的香气成分对比后,得到掺伪样品中 30 个香气成分的变量数据,分别为 3-甲基丁醛、苯甲醛、苯乙醛、庚醛、辛醛、壬醛、(E)-2-癸烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、2-十一烯醛、辛醇、己酸、辛酸、壬酸、糠醛、糠醇、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、麦芽酚、甲基环戊烯醇酮、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-

表 5 茶油香气成分的 ROAV 值及关键成分(ROAV≥1)的感官描述

Table 5 ROAV value of aroma components and sensory description of key components (ROAV≥1) in camellia oil

香气成分	感觉阈值/ (mg · kg ⁻¹)	ROAV 值				感官描述
		J1	X1	X2	X3	
庚醛	0.05	0.08	0.07	0.07	0.07	—
(Z)-2-庚烯醛	0.15	0.04	0.03	0.03	0.03	—
辛醛	0.000 1	68.68	—	—	—	油脂香,肥皂味,柠檬香,青草香
壬醛	0.003 5	6.21	6.07	5.63	5.97	油脂香,柑橘香,青草香
(E)-2-壬烯醛	6.5×10 ⁻⁵	32.86	35.16	33.05	33.31	黄瓜香,油脂香,青草香
癸醛	0.005	0.28	0.27	0.24	0.24	—
(E)-2-癸烯醛	0.000 3	100.00	100.00	100.00	100.00	脂肪香
(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.041	0.16	0.20	0.21	0.21	—
1-庚醇	0.2	0.01	—	—	—	—
1-辛醇	0.054	0.07	0.06	0.06	0.06	—
己酸	0.7	0.00	0.26	0.25	0.25	—
庚酸	0.1	0.00	—	—	—	—
辛酸	0.8	0.01	0.01	0.01	0.01	—
壬酸	1.5	0.00	0.00	0.00	0.00	—
2-甲基吡嗪	1	—	0.01	0.01	0.01	—
2-甲氧基-3-甲基吡嗪	0.033	—	0.18	0.16	0.17	—
甲基环戊烯醇酮	2	—	0.02	0.02	0.01	—

表 6 添加香精茶油的关键香气成分(ROAV≥1)

Table 6 Key aroma components in added fragrance camellia oil (ROAV≥1)

香气成分	ROAV 值			感官描述
	X1	X2	X3	
2-甲基吡嗪	4.07	4.64	3.71	爆米花香
2-甲氧基-3-甲基吡嗪	100.00	100.00	100.00	坚果香
甲基环戊烯醇酮	9.60	11.65	8.28	焦糖香,咖啡香,冰糖香

表7 原香茶油的挥发性成分相对含量

Table 7 Relative content of volatiles in traditional odor camellia oil

香气成分	相对含量/%			
	Y1	Y2	Y3	CW1
3-甲基丁醛	4.18±2.60	3.21±0.34	—	—
(E)-2-戊烯醛	—	—	0.37±0.01	—
己醛	17.82±0.89	18.32±0.75	18.51±0.40	1.73±0.09
庚醛	—	3.16±0.64	4.06±0.33	—
苯甲醛	4.96±0.39	—	—	3.06±0.34
辛醛	—	7.43±1.27	14.01±2.00	—
苯乙醛	—	—	—	6.31±0.60
(E,E)-2,4-庚二烯醛	—	—	4.82±0.25	—
(E)-2-辛烯醛	1.29±0.80	3.98±0.56	4.22±0.30	—
壬醛	14.48±0.64	21.73±1.20	23.01±1.33	7.53±0.72
(E)-2-壬烯醛	1.35±0.20	1.57±0.15	2.34±0.43	—
癸醛	0.79±0.10	1.69±0.13	2.43±0.29	0.89±0.11
(E,E)-2,4-壬二烯醛	—	—	0.42±0.16	—
(E)-2-癸烯醛	3.03±0.49	4.30±0.25	7.38±1.37	1.85±0.09
(E,E)-2,4-癸二烯醛	1.32±0.43	3.12±0.28	4.75±1.26	—
椰子醛	—	—	—	2.40±0.21
2-十一烯醛	1.73±0.27	2.12±0.22	3.04±0.57	—
2-甲基丁醇	7.29±0.13	—	—	—
3-甲基丁醇	2.30±0.02	3.28±0.21	0.67±0.02	—
1-己醇	—	—	0.55±0.03	—
1-庚醇	3.92±0.39	—	—	—
(E)-3-壬烯-1-醇	—	—	4.58±0.02	—
1-辛醇	3.99±0.29	2.67±0.33	—	—
苯甲醇	—	—	—	1.48±0.38
苯乙醇	1.76±0.28	—	—	11.53±0.26
苯乙烯	7.31±0.78	5.36±0.53	—	—
3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	—	—	0.45±0.07	—
己酸	—	—	—	7.40±1.15
庚酸	—	—	—	3.28±0.24
惕格酸	3.92±0.25	—	—	—
(Z)-2-甲基-2-甲基丁酯-2-丁烯酸	4.42±0.27	5.22±0.59	1.93±0.27	—
辛酸	3.71±0.19	2.58±0.32	—	14.24±1.81
(E)-2-甲基-3-甲基丁酯-2-丁烯酸	3.70±0.22	4.53±0.65	—	—
壬酸	0.60±0.03	—	—	9.22±3.01
乙酸乙酯	3.02±0.48	2.49±0.68	—	—
3-甲基-2-丁烯酸庚酯	0.36±0.08	—	—	—
丙位辛内酯	0.52±0.04	—	—	—
糠醛	1.49±0.36	2.31±0.47	1.01±0.04	—
(Z)-3,4-二甲基-3-己烯-2-酮	0.72±0.17	0.93±0.14	1.19±0.17	—
2-甲基萘	—	—	0.27±0.04	—
5-丁基-二氢-2(3H)-咪唑酮	—	—	—	1.13±0.17
甲基丁香酚	—	—	—	0.80±0.12

表 8 LDA1 的分类判别结果

Table 8 Classification discriminant results of LDA1

编号	掺伪比例/%	实际组	预测组	编号	掺伪比例/%	实际组	预测组
Y1	0	1	1	Y215	15	3	3
Y2	0	1	1	Y315	15	3	3
Y3	0	1	1	CW115	15	3	3
CW1	0	1	1	Y120	20	3	3
J1	100	2	2	Y220	20	3	3
Y15	5	3	1	Y320	20	3	3
Y25	5	3	1	CW120	20	3	3
Y35	5	3	1	Y140	40	3	3
CW15	5	3	1	Y240	40	3	3
Y110	10	3	3	Y340	40	3	3
Y210	10	3	3	CW140	40	3	3
Y310	10	3	3	X1	—	—	2
CW110	10	3	3	X2	—	—	2
Y115	15	3	3	X3	—	—	2

表 9 烤香茶油的香气成分相对含量

Table 9 Relative content of aroma components in roasted odor camellia oil

香气成分	H1	H2	CW2	CW3	CW4
2-甲基丁醇	—	—	—	—	—
月桂醇	—	—	—	0.22±0.10	—
3-甲基丁醛	—	—	—	—	—
己醛	—	—	1.34±0.39	—	—
庚醛	0.27±0.06	0.43±0.08	—	0.29±0.02	—
苯甲醛	3.73±0.24	—	4.88±0.33	1.67±0.36	—
苯乙醛	—	—	15.67±1.23	1.31±0.27	—
(E)-2-十二烯醛	—	—	—	—	0.20±0.03
壬醛	8.31±0.32	9.08±0.71	3.94±0.29	4.56±0.69	3.22±0.34
桃醛	0.18±0.02	0.24±0.04	—	—	—
2-乙基-2-己烯醛	—	—	—	—	—
癸醛	—	—	0.27±0.03	—	—
(E)-2-癸烯醛	3.56±0.21	2.71±0.07	2.76±0.61	3.77±0.40	3.37±0.25
α -亚乙基-苯乙醛	—	—	1.27±0.01	—	—
椰子醛	—	—	1.15±0.22	—	—
2-十一烯醛	1.86±0.42	1.62±0.03	—	5.05±0.39	4.41±0.35
(Z)-2,3-二甲基丙烯酸	—	—	—	—	0.25±0.03
己酸	—	—	2.86±0.12	—	—
辛酸	—	—	4.01±0.59	5.84±2.47	—
壬酸	—	—	2.61±0.44	8.11±1.84	—
惕各酸乙酯	—	—	—	—	—
2-己烯酸乙酯	—	—	—	—	—
DL-泛酰内酯	—	—	—	—	—
2-甲基吡嗪	5.29±0.34	3.61±0.15	1.77±0.16	1.55±0.32	0.22±0.00
2,5-二甲基吡嗪	18.50±1.02	14.29±0.93	8.75±0.60	6.26±0.63	—
2-乙基-6-甲基吡嗪	1.54±0.43	2.53±0.15	0.86±0.06	1.07±0.21	—
2-乙基-5-甲基吡嗪	3.21±0.24	4.51±0.34	1.52±0.38	1.41±0.49	—
2-乙基-3-甲基吡嗪	3.75±0.20	5.12±0.46	2.36±1.12	2.82±0.24	—

续表 9

香气成分	H1	H2	CW2	CW3	CW4
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	2.28±0.05	2.34±0.27	2.06±0.39	2.38±0.49	0.75±0.20
3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	—	0.55±0.12	—	0.39±0.16	—
2-甲基四氢呋喃-3-酮	—	—	—	—	0.51±0.24
糠醛	10.86±0.72	9.91±0.65	2.07±0.20	9.29±0.90	17.66±1.12
糠醇	5.75±0.32	6.08±0.61	—	2.63±0.24	6.76±0.53
2,5-二氢-2,5-二甲基呋喃	—	—	—	—	—
5-甲基糠醛	2.67±0.21	4.24±0.28	—	1.74±0.41	6.78±0.73
5-羟甲基糠醛	—	2.77±0.23	—	2.49±1.75	15.28±2.28
呋喃酮	—	—	—	—	—
5-羟甲基糠醛	—	—	—	—	—
2-N-辛基呋喃	—	—	—	—	0.76±0.02
5-乙酰氧基甲基-2-呋喃醛	—	—	—	—	2.45±0.35
麦芽酚	5.72±0.35	3.61±0.16	—	—	1.90±0.19
2,4-二羟基-2,5-二甲基-3-(2H)-呋喃-3-酮	—	—	—	—	—
甲基环戊烯醇酮	0.36±0.18	0.74±0.13	—	—	0.35±0.03
2-吡咯烷酮	—	—	—	—	—
5-羟基尿嘧啶	—	—	—	—	—
(1-乙基-1-丙烯基)-苯	—	—	—	—	—
苯乙烯	—	—	—	—	0.35±0.03
2-乙酰基吡咯	1.82±0.26	1.53±0.16	—	—	—
2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	—	5.74±0.52	8.57±0.94	5.84±0.83	8.56±0.72
香气成分	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2-甲基丁醇	—	5.62±0.51	—	—	—
月桂醇	—	—	—	—	—
3-甲基丁醛	—	—	4.88±0.48	4.07±0.87	4.33±0.11
己醛	—	2.05±0.19	—	—	—
庚醛	—	—	—	—	—
苯甲醛	—	—	—	—	—
苯乙醛	16.99±1.81	40.43±2.79	17.26±0.03	11.20±1.00	3.51±1.45
(E)-2-十二烯醛	—	—	—	—	—
壬醛	1.58±0.12	1.18±0.07	0.24±0.02	—	—
桃醛	—	—	—	—	—
2-乙基-2-己烯醛	0.59±0.04	—	—	—	—
癸醛	—	—	—	—	—
(E)-2-癸烯醛	0.98±0.02	0.99±0.02	0.28±0.03	—	—
α -亚乙基-苯乙醛	—	—	1.33±0.13	1.40±0.23	—
椰子醛	—	—	—	—	—
2-十一烯醛	—	—	—	—	—
(Z)-2,3-二甲基丙烯酸	—	—	—	—	—
己酸	—	—	—	—	—
辛酸	—	—	—	—	—
壬酸	—	—	—	—	—
惕各酸乙酯	—	0.23±0.01	—	—	—
2-己烯酸乙酯	—	0.42±0.06	—	—	—
DL-泛酰内酯	—	—	1.30±0.13	1.42±0.15	1.42±0.38

续表 9

香气成分	H1	H2	CW2	CW3	CW4
2-甲基吡嗪	3.75±0.13	0.76±0.12	1.75±0.36	1.93±0.71	2.93±0.02
2,5-二甲基吡嗪	—	5.93±0.79	11.46±1.22	8.45±2.35	10.85±0.24
2-乙基-6-甲基吡嗪	—	0.45±0.08	0.74±0.07	0.86±0.02	1.05±0.02
2-乙基-5-甲基吡嗪	—	0.81±0.14	3.79±0.43	3.41±0.17	3.57±0.01
2-乙基-3-甲基吡嗪	2.25±0.05	1.84±0.24	—	—	—
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	0.72±0.25	1.76±0.21	2.36±0.06	2.16±0.37	2.18±0.03
3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	—	—	—	—	—
2-甲基四氢呋喃-3-酮	—	—	—	—	—
糠醛	26.94±1.83	1.26±0.41	1.24±0.21	3.87±1.17	8.00±0.41
糠醇	19.06±0.16	2.38±0.45	3.23±0.46	4.19±0.39	6.88±0.29
2,5-二氢-2,5-二甲基呋喃	0.14±0.00	—	—	—	—
5-甲基糠醛	14.71±0.22	0.45±0.01	0.29±0.02	0.68±0.02	1.97±0.05
5-羟甲基糠醛	—	—	—	—	—
呋喃酮	4.69±0.06	—	—	—	—
5-羟甲基糠醛	—	—	—	0.94±0.03	2.74±1.41
2-N-辛基呋喃	—	—	—	—	—
5-乙酰氧基甲基-2-呋喃醛	—	—	—	—	—
麦芽酚	—	—	5.00±0.43	5.01±0.01	4.70±0.35
2,4-二羟基-2,5-二甲基-3-(2H)-呋喃-3-酮	—	—	0.46±0.14	0.63±0.10	0.82±0.01
甲基环戊烯醇酮	0.90±0.12	0.43±0.08	0.83±0.05	0.84±0.09	0.99±0.22
2-吡咯烷酮	—	—	—	—	1.01±0.09
5-羟基尿嘧啶	3.65±0.05	6.80±0.84	1.05±0.01	—	—
(1-乙基-1-丙烯基)-苯	—	0.78±0.01	—	—	—
苯乙烯	—	—	—	—	—
2-乙酰基吡咯	—	—	—	—	—
2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	3.05±0.11	25.43±7.00	42.51±1.74	48.95±4.56	43.06±0.63

4H-吡喃-4-酮、5-羟基尿嘧啶、2,4-二甲基己烷、(Z)-2-庚烯醛和 1-十五烯。

将 10 种烤香茶油的香气成分相对含量数据设为组 1,1 种浸出茶油设为组 2,50 种掺伪浸出茶油设为组 3,将 61 个样品的 30 个特征香气成分作为指标代入 SPSS 22.0 软件,选择步进式判别分析,得到 Fisher 判别函数式:

$$Y_2 = (2.449E-13) \times C_{3\text{-甲基丁醛}} + (2.995E-13) \times C_{\text{苯甲醛}} - (1.065E-15) \times C_{\text{苯乙醛}} + (3.612E-12) \times C_{\text{庚醛}} + 1.810 \times C_{\text{辛醛}} - (6.859E-15) \times C_{\text{壬醛}} + (8.012E-15) \times C_{(E)\text{-2-癸烯醛}} - (1.744E-14) \times C_{2\text{-十一烯醛}} - (1.379E-13) \times C_{\text{辛酸}} - (1.108E-13) \times C_{2,5\text{-二甲基吡嗪}} - 1.461. \quad (2)$$

由式(2)可知,辛醛对判别的贡献最大。模型的特征值为 1.343,典型相关性为 0.757,表明该判别函数效果较好。将 3 种添加茶油香精的浸出茶油作为测试数据,使用该模型对训练数据及测试数据进行分类鉴别,判别结

果见表 10。

由表 10 可知,训练数据的判别正确率达 83.6%,只有掺伪比例为 5%的 10 个样品被误判为烤香茶油。因此该判别模型能够鉴别烤香茶油中掺伪比例为 10%及以上的浸出茶油。但是,该模型未能正确判别测试数据,3 种添加香精的浸出茶油被误判为烤香茶油。这些茶油香精具有强烈的烤香味,其中甲基环戊烯醇酮和 2-甲基吡嗪等带来焦糖香、爆米花香的成分也普遍存在于烤香茶油中,可能是由于重要香气成分较为相似而未能判别出其浸出茶油。

综上,全部数据的总体判别正确率为 79.7%;根据烤香茶油香气成分组成和相对含量建立的 LDA 模型能够鉴别烤香茶油中掺伪比例为 10%及以上的浸出茶油,但还不能正确鉴别添加烤香味茶油香精的浸出茶油,仍需进一步研究。

表 10 LDA2 的分类判别结果[†]
Table 10 Classification discriminant results of LDA2

编号	掺伪比例/%	实际组	预测组	编号	掺伪比例/%	实际组	预测组	编号	掺伪比例/%	实际组	预测组
H1	0	1	1	H210	10	3	3	CW320	20	3	3
H2	0	1	1	CW210	10	3	3	CW420	20	3	3
CW2	0	1	1	CW310	10	3	3	CS120	20	3	3
CW3	0	1	1	CW410	10	3	3	CS220	20	3	3
CW4	0	1	1	CS110	10	3	3	CS320	20	3	3
CS1	0	1	1	CS210	10	3	3	CS420	20	3	3
CS2	0	1	1	CS310	10	3	3	CS520	20	3	3
CS3	0	1	1	CS410	10	3	3	H140	40	3	3
CS4	0	1	1	CS510	10	3	3	H240	40	3	3
CS5	0	1	1	H115	15	3	3	CW240	40	3	3
J1	100	2	2	H215	15	3	3	CW340	40	3	3
H15	5	3	1**	CW215	15	3	3	CW440	40	3	3
H25	5	3	1**	CW315	15	3	3	CS140	40	3	3
CW25	5	3	1**	CW415	15	3	3	CS240	40	3	3
CW35	5	3	1**	CS115	15	3	3	CS340	40	3	3
CW45	5	3	1**	CS215	15	3	3	CS440	40	3	3
CS15	5	3	1**	CS315	15	3	3	CS540	40	3	3
CS25	5	3	1**	CS415	15	3	3	X1	—	—	1**
CS35	5	3	1**	CS515	15	3	3	X2	—	—	1**
CS45	5	3	1**	H120	20	3	3	X3	—	—	1**
CS55	5	3	1**	H220	20	3	3				
H110	10	3	3	CW220	20	3	3				

† ** : 误判。

3 结论

试验表明,精炼浸出茶油中关键香气成分为(*E*)-2-癸烯醛、辛醛、(*E*)-2-壬烯醛和壬醛。添加香精的浸出茶油中特有的香气成分为 2-甲氧基-3-甲基吡嗪、甲基环戊烯醇酮和 2-甲基吡嗪,分别具有坚果、咖啡、焦糖、爆米花等香气,虽然国标中允许使用这 3 种食品用于合成香料,但植物油脂中不得添加食品用香料、香精,因此在茶油中应禁止添加这类茶油香精。线性判别分析模型对原香茶油和烤香茶油的判别正确率分别达到 84.0% 和 83.6%,能够鉴别原香及烤香茶油中掺伪比例为 10% 及以上的浸出茶油;线性判别分析模型能够很好地鉴别出添加茶油香精的浸出茶油,正确率达 100%,但烤香茶油的模型无法鉴别,这与烤香味香精和烤香茶油的重要香气成分较为相似有关,后续仍需进一步研究。

参考文献

[1] 朱晓阳,龙奇志,钟海雁.炒籽温度对茶油关键香气成分及感官品质的影响[J].食品与机械,2019,35(5):48-54.

ZHU Xiao-yang, LONG Qi-zhi, ZHONG Hai-yan. Effects of stirred seed temperature on key aroma components and sensory quality of camellia oil[J]. Food & Machinery, 2019, 35(5): 48-54.
 [2] XIE J, LIU T, YU Y, et al. Rapid detection and quantification by GC MS of camellia seed oil adulterated with soybean oil[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2013, 90(5): 641-646.
 [3] 张东生,金青哲,王兴国,等.基于脂肪酸组成甄别油茶籽油掺伪的研究[J].中国粮油学报,2015,30(1):124-128.
 ZHANG Dong-sheng, JIN Qing-zhe, WANG Xing-guo, et al. Identification of adulteration of camellia oleifera seed oil based on fatty acid composition[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(1): 124-128.
 [4] HAI Z, WANG J. Detection of adulteration in camellia seed oil and sesame oil using an electronic nose[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2006, 108(2): 116-124.
 [5] LI R, HUANG J, HUANG L, et al. Comparison of GC and DSC monitoring the adulteration of camellia oil with selected vegetable oils[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 126(3): 1735-1746.

(下转第 102 页)