基于 HS-SPME-GC-MS 和 ROAV 法表征不同处理的原味油茶籽油风味物质

关继华，汤星月，吴建文，黎贵卿，陆顺忠*

（广西壮族自治区林业科学研究院，广西南宁 530002）

摘要：基于顶空固相微萃取气相色谱-质谱联用法（HS-SPME-GC-MS）和相对气味活度值法（ROAV）表征了压榨前炒籽、压榨前蒸籽、压榨后煮油等三种处理方式所得原味油茶籽油（F-OCO、S-OCO、B-OCO）中的风味物质。三种处理方式所得原味油茶籽油共包括醇类（0.33%~5.69%）12 种、酯类（10.94%~16.50%）20 种、酸类（0.63%~6.76%）14 种、酮类（1.50%~6.76%）5 种、烷烃类（0.61%~3.00%）13 种、烯烃类（6.94%~19.63%）7 种、酚类（1.21%~2.42%）1 种、醛类（26.19%~52.32%）6 种、杂环类化合物（11.81%~42.84%）28 种。PCA 结果显示三种不同处理方式得到的原味油茶籽油挥发性化合物种类差异明显。三种处理方式所得的原味油茶籽油共鉴定出 106 种风味物质，ROAV 结果表明三种原味油茶籽油中关键风味物质存在一定差异。炒籽后压榨的原味油茶籽油鉴定出 48 个化合物，关键风味物质有壬醛、正己醛、2-戊基呋喃、正辛醛、庚酸、己酸、庚醛、苯甲醛等 8 个；蒸籽后压榨的原味油茶籽油鉴别出 38 个化合物，关键风味物质有壬醛、2-戊基呋喃、γ-十二内酯、正辛醛、1-辛烯-3-醇、正己醛、D-柠檬烯、γ-辛内酯、苯乙烯等 9 个；压榨后煮制的原味油茶籽油鉴别出 75 个化合物，关键风味物质有壬醛、γ-十二内酯、正己醛、正辛醛、2-戊基呋喃、1-辛烯-3-醇、D-柠檬烯等 7 个。该结果为油茶籽的加工利用提供理论依据。

关键词：原味油茶籽油；压榨前炒籽；压榨前蒸籽；压榨后煮制；HS-SPME-GC-MS；ROAV

文章编号：1673-9078(2023)10-298-306 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.10.1297

Characterization of the Flavor Substances in the Original Camellia Oil Obtained by Different Treatments Based on HS-SPME-GC-MS and ROAV Methods

GUAN Jihua, TANG Xingyue, WU Jianwen, LI Guiqing, LU Shunzhong*

(Guangxi Zhuang Autonomous Region Forestry Research Institute, Nanning 530002, China)

Abstract: In this paperstudy, the flavor substances in the original camellia oils were prepared by pressing withobtained by three treatments, including frying the seeds before pressing, and steaming the seeds before pressing, and boiling the oil after pressing (F-OCO, S-OCO, B-OCO), and key flavor substances in three original Camellia oils were characterized with headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and the relative odor activity value (ROAV) methods. A total of 12 kinds of alcohols (0.33%~5.69%), 20 kinds of esters (10.94%~16.50%), and 14 kinds of acids (0.63%~6.76%), 5 kinds of ketones (1.50%~6.76%), 13 kinds of alkanes (0.61%~3.00%), 7 kinds of olefins (6.94%~19.63%), 1 kinds of phenols species (1.21%~2.42%) species, 6 kinds of aldehydes (26.19%~52.32%), and 28 kinds of heterocyclic compounds (11.81%~42.84%) were identified in three original camellia oil. Principal

引文格式：

关继华,汤星月,吴建文,等.基于 HS-SPME-GC-MS 和 ROAV 法表征不同处理的原味油茶籽油风味物质[J].现代食品科技,2023,39(10):298-306

GUAN Jihua, TANG Xingyue, WU Jianwen, et al. Characterization of the flavor substances in the original camellia oil obtained by different treatments based on HS-SPME-GC-MS and ROAV methods [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(10): 298-306

收稿日期：2022-10-12

基金项目：广西特色经济林培育与利用重点实验室课题资助项目（JA-22-04-02）

作者简介：关继华（1985-），男，硕士，高级工程师，研究方向：木本油料精深加工，E-mail：guanjih@163.com

通讯作者：陆顺忠（1965-），男，本科，教授级高级工程师，研究方向：木本油料精深加工，E-mail：lushzh63@126.com

component analysis results showed that the original camellia oils obtained by the three treatments differed significantly in the types of flavor substances, with a total of 106 flavor substances being identified in three original camellia oils. ROAV method results showed the significant differences in the key flavor substances in original camellia oils obtained by the three treatments. There were 48 flavor substances in F-OCO, with the key flavor substances being nonanal, n-hexanal, 2-pentylfuran, n-neoaldehyde, heptanoic acid, caproic acid, heptanal, benzaldehyde, etc. There were 38 flavor substances in S-OCO, with the key flavor substances in S-OCO being nonanal, 2-pentylfuran, γ-dodecolactone, n-new aldehyde, 1-octen-3-ol, n-hexanal, D-limonene, γ-octolactone, styrene, etc. There were 75 flavor substances in B-OCO, with the key flavor substances in B-OCO being nonanal, γ-dodecane Esters, n-hexanal, n-octanal, 2-pentylfuran, 1-octen-3-ol, and D-limonene.

Key words: original camellia oil; frying seeds before pressing; steaming seeds before pressing; boiling oil after pressing; HS-SPME-GC-MS; ROAV

原味油茶籽油（Original Camellia Oil，OCO），是指经压榨制取，未经精炼、不添加任何物质的油茶籽油，也称原味山茶油。原味油茶籽油风味浓郁，是两广特色饮食必不可少的食用油。随着国家粮食安全战略的深入实施，全国油茶产业迎来快速发展的良好机遇，油茶籽油的加工作坊迅速涌现。为了制备更符合当地饮食习惯的油茶籽油，广西区内很多作坊采用炒籽、蒸籽等方式熟化油茶籽后进行压榨，但因为工艺控制不严谨导致油茶籽油的感官指标不统一。压榨前炒籽是将干燥好的油茶籽破碎后进行炒制，要求设备既能精准控温，又能供热均匀，还要精准把握炒籽时间。若炒籽设备不能精准控温或供热不均匀都会因局部过热导致油茶籽褐变甚至焦化，导致油茶籽油过氧化值升高、色泽变深、带入不良风味，若不能把握炒籽时间，除了会产生上述不利影响，油茶籽还会失去更多水分造成卡机等后果[1]。压榨前蒸籽不会导致油茶籽褐变或焦化，对设备要求也不高，但蒸后的油茶籽内水分含量高，不仅影响压榨效率，压榨后的油必须干燥，才能保证货架期，且随着保存时间的延长，油茶籽油颜色会逐渐变淡。为了解决上述技术问题，陆顺忠等[2]提出了在压榨后加热油茶籽油进行生香，压榨后的油茶籽油加热时受热更加均匀，不易焦糊，且受热后油渣更好分离，不仅减少了茶麸中的残油，也更容易保证产品的质量与风味的统一，这种工艺简便，简单设备即可实现，更容易向小作坊推广。本文结合实际生产，遵循适度、精准加工原则，选取广西河池市老树油茶籽为原料，整籽干燥后破碎，通过顶空固相微萃取气相色谱-质谱联用（Headspace Solid-phase Microextraction Gas Chromatography-mass Spectrometry，HS-SPME-GC-MS）鉴定压榨前炒籽（Firing Before Pressing，FBP）、压榨前水蒸汽蒸籽（Steaming Before Pressing，SBP）、压榨后煮制（Boiling After Pressing，BAP）所制备的原味油茶籽油（分别编号为 F-OCO、S-OCO、B-OCO）中挥发性物质，以主成分分析（Principal Component Analysis，PCA）、相对气味活度值（Relative Odor Activity Value，ROAV）表征三种油茶籽油中挥发性物质对其风味贡献程度，以期为广西原味油茶籽油的加工和发展奠定扎实的理论和技术基础。

1 材料与方法

1.1 原料

油茶籽，广西河池凤山县春天有机农业有限公司提供。油茶籽已于 60 ℃下干燥水分含量为 8%，未脱壳。

1.2 主要仪器设备

WWD-2200 粉碎机，上海缘沃工贸有限公司；ZY 190 榨油机，德国贝尔斯顿有限公司；Scion TQ 456-GC 气相色谱-质谱联用仪，美国布鲁克。

1.3 方法

1.3.1 油茶籽油制备工艺

F-OCO：油茶籽→破碎→120 ℃下炒制 20 min，期间不停搅拌→压榨→过滤→封装→油茶籽油

S-OCO：油茶籽→破碎→水蒸汽蒸籽 20 min→压榨→-0.095 MPa 30 ℃下真空干燥 1 h→过滤→封装→油茶籽油

B-OCO：油茶籽→破碎→压榨→过滤→120 ℃下煮制 20 min，期间不停搅拌→过滤→封装→油茶籽油

1.3.2 HS-SPMS-GC-MS 条件

HS-SPME 条件[3]：固相微萃取头（DVB/CAR/PDMS，50/30 μm）于 250 ℃下活化 1 h。准确称取 2 g 样品于 15 mL 顶空瓶中，于 80 ℃下恒温平衡 20 min，插入萃取头吸附 40 min，于 250 ℃下解析 5 min。

GC 条件[4]：色谱柱 BR-5ms（0.25 mm×0.25 μm×30 m），载气为 He，流速为 1 mL/min，进样口温度 250 ℃，检测器温度 280 ℃，初始温度 35 ℃，保持 2 min，以 5 ℃/min 升至 80 ℃，保持 2 min，以 5 ℃/min 升至 140 ℃，保持 2 min，以 10 ℃/min 升至 180 ℃，保持 2 min，以 15 ℃/min 升至 220 ℃，保持 5 min，不分流。

MS 条件：电子能量 70 eV，EI 离子源温度 230 ℃，扫描质量范围 25~450 u，四级杆 150 ℃，传输线 250 ℃，采用校正面积法确定各组分相对质量分数。

1.3.3 ROAV 法

由于样品中所含挥发性物质较多，绝对定量成本太高，因此本文选择 ROAV 对油茶籽油中风味物质贡献度进行评价[5]。样品中对风味贡献最大的化合物的 $ROAV_{stan}$ 为 100，其他化合物的 ROAV 计算如下所示：

$$ROAV_{A}=\frac{C_{A}}{C_{stan}}\times\frac{T_{stan}}{T_{A}}\times 100 \quad (1)$$

式中：

$ROAV_{A}$——相对气味活性值；

C_{A}——各组分的相对含量，%；

T_{A}——各组分的气味活度值，mg/kg；

C_{stan}——风味贡献最大的化合物相对含量，%；

T_{stan}——风味贡献最大的化合物气味活度值，mg/kg。

1.3.4 数据处理

通过 Origin 9.1 和 IBM SPSS Statistics 25 对数据进行处理。

2 结果与讨论

2.1 不同处理方式得到的油茶籽油中挥发性物质种类

F-OCO、S-OCO、B-OCO 三种油茶籽油中挥发性物质种类结果如图 1 所示。

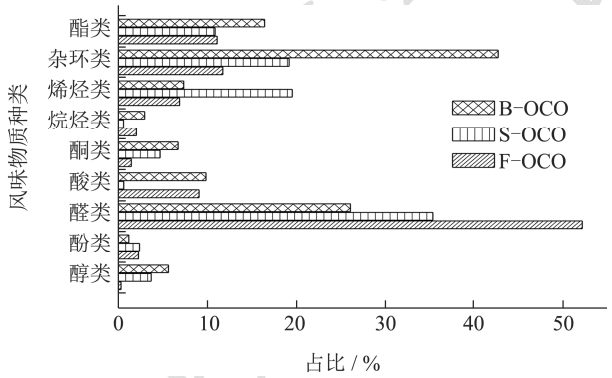

图 1 不同处理方式的油茶籽油中风味物质种类

Fig.1 Types of flavor substances in camellia oil obtained by different treatments

由图 1 可知，F-OCO、S-OCO、B-OCO 中挥发性物质均含有醇类、酚类、醛类、酸类、酮类、烷烃类、烯烃类、酯类、杂环类等九大类，这与 Wang 等[6]的研究结果一致。F-OCO 中风味物质相对含量顺序为醛类（52.32%）、杂环类（11.81%）、酯类（11.17%）、酸类（9.14%）、烯烃类（6.94%）、酚类（2.28%）、烷烃类（2.07%）、酮类（1.50%）、醇类（0.33%），S-OCO 为醛类（35.49%）、烯烃类（19.63%）、杂环类（19.29%）、酯类（10.94%）、酮类（4.73%）、醇类（3.73%）、酚类（2.42%）、酸类（0.63%）、烷烃类（0.61%），B-OCO 为杂环类（42.84%）、醛类（26.19%）、酯类（16.50%）、酸类（9.90%）、烯烃类（7.41%）、酮类（6.76%）、醇类（5.69%）、烷烃类（3.00%）、酚类（1.21%）。

由图 1 可知，F-OCO、S-OCO、B-OCO 均含有较多的醛类、杂环类挥发物，依据 Zheng[7]、Zhang 等[8]的研究，醛类和杂环类物质主要来源自不饱和脂肪酸的氧化和美拉德反应。B-OCO 与 F-OCO、S-OCO 相比，没有多糖与蛋白质参与热反应，且制取 OCO 后的热反应会加剧不饱和脂肪酸的氧化，但事实上 B-OCO 的杂环类较 F-OCO、S-OCO 多，而醛类更少，这是因为三种 OCO 中杂环类化合物的来源不一致。B-OCO 的热反应过程是先纯化油脂后热反应，引起了不饱和脂肪酸的多级氧化反应[9]，醛类仅是不饱和脂肪酸的初级氧化产物，在煮制过程中会持续降解，再加上压榨后的油脂中含有部分胶体如磷脂[10]等，更容易发生多级氧化，生成更多的杂环类化合物。F-OCO、S-OCO 的热反应过程均是先热反应后制取油脂，S-OCO 较 F-OCO 温度更低，S-OCO 中烯烃类化合物含量高，说明 S-OCO 整体氧化程度较低。F-OCO、B-OCO 中酯类、酸类化合物高于 S-OCO，也是因为 F-OCO、B-OCO 的热反应温度较高，加速了游离脂肪酸的裂解，同时也可能促进醇类与羧酸类物质的酯化反应[11]。S-OCO、B-OCO 中醇类化合物高于 F-OCO，醇类化合物主要是 Strecker 降解途径形成的[11]。酚类化合物在 F-OCO、S-OCO、B-OCO 都有，且含量差异不大，在其他学者的研究中也有一致的结果[12,13]，应该是 OCO 本身具有的成分。但目前并不清楚水分子在 S-OCO 风味物质形成过程中的贡献。

2.2 不同处理方式得到的油茶籽油中挥发性物质种类主成分分析

利用 IBM SPSS Statistics 25 软件不同处理方式得到的油茶籽油中挥发性成分进行主成分分析，结果如表 1、图 2、图 3 所示。

由表 1 可知，以挥发性物质种类为变量，F-OCO、S-OCO、B-OCO 均提取到 2 个主成分，且 2 个主成分累积贡献率为 100.00%，能反映样品的整体信息，且第一主成分方差百分比达 90.52%，对样品整体解释更为重要。结合图 2，第一主成分主要反应杂环类、醛类化合物与样品的相关性，第二主成分主要反应醇类

和酮类化合物与样品的相关性。由图 3 可知，S-OCO 得分最高，B-OCO 次之，且三者离散度高，也就说明三者在挥发性化合物种类方面差异性明显。

表 1 主成分的特征值及累积贡献率

Table 1 Eigenvalue and cumulative contribution rate of principal components

主成分	特征值	方差百分比/%	累积贡献率/%
1	4.91	90.52	90.52
2	4.09	9.48	100.00

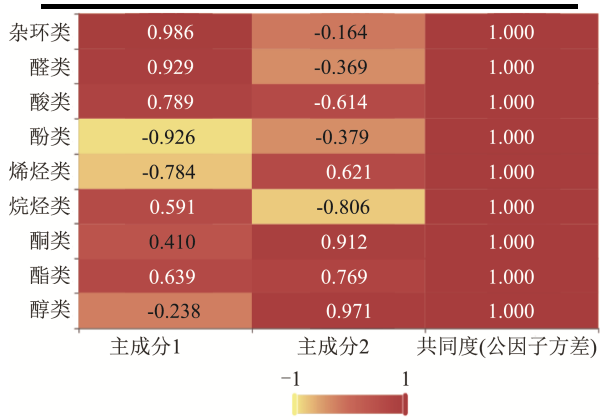

图 2 因子载荷矩阵热力图

Fig.2 Factor load matrix thermodynamic diagram

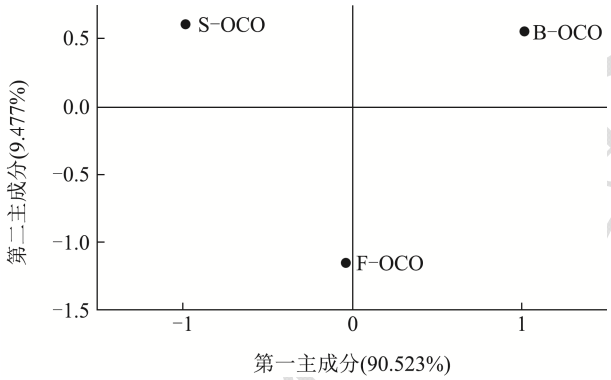

图 3 不同处理方式的油茶籽油 PCA 得分图

Fig.3 PCA score chart of camellia oil with different treatments

2.3 不同处理方式得到的油茶籽油中挥发性物质

F-OCO、S-OCO、B-OCO 三种油茶籽油中挥发性物质定性结果如图 4、表 2 所示。

由表 2 可知，F-OCO、S-OCO、B-OCO 中共鉴定出 106 个挥发性物质，其中 F-OCO 中 48 个，S-OCO 中 38 个，B-OCO 中 75 个。F-OCO、S-OCO、B-OCO 共有化合物有 18 个，F-OCO 中特有 16 个化合物、S-OCO 中特有 12 个化合物、B-OCO 中特有 37 个化合物。压榨前炒籽、压榨前蒸籽和压榨后煮油对油茶籽油中挥发性物质的影响有显著差异，主要原因是 F-OCO、S-OCO、B-OCO 压榨前后参与热反应过程的物质不同，F-OCO、S-OCO 的热反应均有油茶籽中其他物质参与，如蛋白质、多糖等（S-OCO 还有水蒸汽的作用），而 B-OCO 的热反应仅是油脂、脂质伴随物以及毛油中含有的其他物质，如磷脂、游离脂肪酸等。F-OCO 中相对含量较高的饱和醛类，如壬醛（33.38%）、正己醛（11.83%）、正辛醛（4.99%）、庚醛（1.28%）等化合物均是油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸的氧化产物[16]；酯类，如甲酸辛酯（4.87%）、反式-13-十八烯酸甲酯（3.32%）等化合物均是氨基酸与脂肪酸的代谢产物，也有部分是美拉德反应的中间产物；杂环类，如 2-戊基呋喃也是美拉德反应的特征产物。S-OCO 中不饱和脂肪酸氧化产物、美拉德反应特征产物与 F-OCO 基本一致，但其中的苯乙烯（8.14%）相对含量较高，其合成途径还不确定。B-OCO 中也检测到己醛（1.36%）、庚醛（0.28%）、辛醛（2.98%）、壬醛（21.57%）等饱和醛类，醛类的气味活度值较低，对 OCO 的风味贡献很大。B-OCO 中相对含量最高的挥发性化合物杂环类 2-甲氧基-N'-[4-(三氟甲基)吡啶-2-基]苯甲酰肼（24.27%），这与目前相关报道中的结果有所差异[12,17]，可能是压榨后油脂中的脂质伴随物对热反应中不饱和脂肪酸的保护机制引起的，但杂环类化合物的气味活度值一般较高，对油脂风味的贡献度不高[18]。结合 2.2 中 PCA 分析结果，无论哪种处理方式，原味油茶籽油的风味都是不饱和脂肪酸的氧化反应主导的。

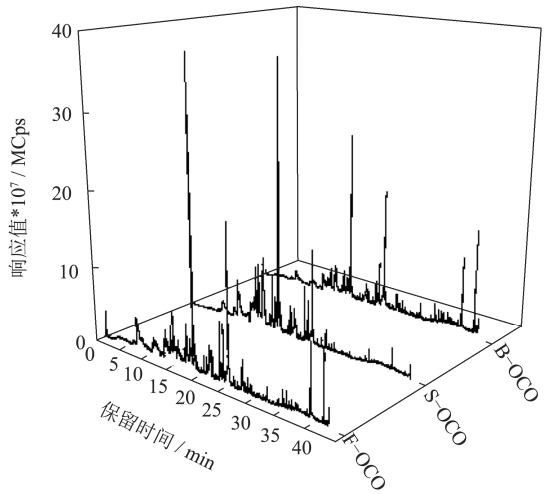

图 4 不同处理方式的油茶籽油中风味物质总离子流图

Fig.4 Total ion current map of flavor substances in camellia oil obtained by different treatments

表 2 不同处理方式的油茶籽油中风味物质

Table 2 Various flavor substances in camellia oil with different treatments

	风味物质	保留时间/min	含量/%			气味活度值[14,15]/(mg/kg)
			F-OCO	S-OCO	B-OCO	
醇类	2-甲基环戊烷醇	7.95	0.25	-	-	-
	1-辛烯-3-醇	13.77	-	0.51	0.11	0.03
	1-壬烯-3 醇	13.79	-	0.65	-	1.30
	1,10-十六碳二醇	15.02	-	0.17	-	-
	苯甲醇	16.02	-	1.98	-	-
	3-氯-1,2-丙二醇	17.93	0.09	-	-	-
	2-亚甲基环己醇	20.72	-	-	0.63	-
	E-11,13-十四碳二烯-1-醇	21.14	-	-	0.43	-
	E-2-十四烯-1-醇	22.36	-	0.42	1.10	-
	2Z-3-戊基-2,4-戊二烯-1-醇	24.41	-	-	2.79	-
	2-十五烷-1-醇	27.85	-	-	0.59	-
	α-乙基-α-甲基苯甲醇	28.56	-	-	0.04	-
酯类	非氨酯	10.35	0.18	-	-	-
	二磷酸二异辛酯	12.90	0.83	0.40	2.66	-
	8,11,14,17-二十碳四烯酸甲酯	15.48	-	2.46	-	-
	甲酸辛酯	17.44	4.87	6.57	3.66	-
	醋酸辛酯	17.55	0.01	-	-	-
	丁酸-1,1-二甲基-2-苯乙酯	18.27	1.13	-	-	-
	3-甲基-2-丁烯酸-2-十三烷基酯	20.34	-	-	0.09	-
	苯丙酸-十三烷基酯	24.00	-	0.30	0.14	-
	γ-辛内酯	24.18	-	0.50	-	0.13
	γ-十二内酯	27.78	-	0.44	1.60	0.02
	9-十八烯-12-炔酸甲酯	28.63	-	-	0.06	-
	7-甲基-Z-十四碳烯-1-乙酸酯	28.65	-	-	0.10	-
	E-9-甲基-2-乙酸-8-十三烯酯	34.30	-	-	0.01	-
	2,2-二甲基丙酸-十五烷基酯	35.09	0.34	-	0.28	-
	异丁基丙烷-1,3-二碳酸二酯	35.46	-	-	0.16	-
	己二酸双(2-丁氧基乙)酯	35.57	0.48	0.27	0.51	-
	十六烷酸甲酯	38.93	-	-	0.21	-
	11,14-十八碳二烯酸甲酯	41.53	-	-	0.39	-
	反式-13-十八碳烯酸甲酯	41.66	3.32	-	6.36	-
	硬脂酸甲酯	42.12	-	-	0.30	-
酸类	11-（2-环戊烯-1-基）-十一酸	14.47	-	-	0.04	-
	己酸	15.34	2.41	-	-	0.70
	4-甲基壬酸	18.37	0.25	-	-	0.65
	庚酸	18.44	0.80	-	0.14	0.10
	环己烷丁酸	21.53	-	-	0.02	-
	辛酸	22.05	-	0.09	1.08	3.00
	壬酸	25.06	-	-	0.08	2.40
	正十六烷酸	28.02	-	-	0.10	-
	正癸酸	28.08	-	-	0.41	1.10

续表 2

	风味物质	保留时间/min	含量/%			气味活度值[14,15]/(mg/kg)
			F-OCO	S-OCO	B-OCO	
酸类	二十烷酸	34.10	-	-	0.16	-
	反式-13-十八碳烯酸	36.06	-	-	0.30	-
	肉豆蔻酸	37.09	-	0.54	0.25	12.00
	十八烷酸	39.51	4.98	-	6.74	-
	顺式-13-十八碳烯酸	42.43	0.69	-	0.59	-
酮类	2-氯-3-甲基-1-苯基-1-丁酮	13.10	0.45	0.05	4.24	-
	(R)-4-甲基环庚酮	16.86	1.05	1.12	0.85	-
	Z-28-三十六烯-2-酮	21.74	-	0.87	0.12	-
	4-苯基-2-丁酮	23.75	-	2.67	1.53	-
	2-羟基-环十五酮	42.48	-	-	0.04	-
烷烃类	1,2,3-三甲基环戊烷	13.42	0.09	0.16	-	-
	1R,2c,3t,4t-四甲基-环己烷	13.44	-	0.02	-	-
	2,2,4,15,17,17-六甲基-7,12 双（3,5,5-三甲基己基）-十八烷	13.92	-	0.32	-	-
	1-乙烯基-辛烷	14.90	0.08	-	-	-
	2,4,6-三甲基癸烷	25.60	-	-	0.44	-
	正二十七烷	28.91	0.62	-	0.61	-
	庚烷	32.17	0.65	-	0.92	-
	3-乙基-5-(2-乙基丁基)十八烷	33.80	-	-	0.04	-
	5,8-二乙基十二烷	34.26	-	-	0.02	-
	2,6-二甲基十七烷	34.79	0.46	0.11	0.68	-
	四十四烷	35.61	-	-	0.08	-
	2,6,10,14-四甲基十七烷	36.36	0.17	-	0.21	-
	2,6,10-三甲基十四烷	37.48	-	-	0.01	-
烯烃类	苯乙烯	10.29	0.23	8.14	-	3.10
	D-柠檬烯	15.67	2.74	6.97	4.93	1.80
	(+)-4-蒈烯	17.87	0.29	0.51	0.36	-
	1-苯基-1-丁烯	18.10	3.07	4.02	1.42	-
	α-依兰烯	29.41	0.35	-	0.34	-
	Z-6-十三碳烯	31.89	0.12	-	-	-
	1,13-十四碳二烯	35.96	0.16	-	0.35	-
酚类	麦芽酚	19.05	2.28	2.42	1.21	-
醛类	正己醛	7.13	11.83	0.29	1.36	0.08
	庚醛	10.73	1.28	-	0.28	0.50
	苯甲醛	13.19	0.15	-	-	0.06
	正辛醛	14.71	4.99	7.08	2.98	0.32
	壬醛	18.70	33.38	28.12	21.57	0.15
	9-十八烯醛	27.87	0.69	-	-	-
杂环类	3-羟甲基呋喃	8.95	0.02	-	-	-
	7-氧代环丁醇[a]二苯并[c,f]环庚二烯	10.42	0.02	-	-	-
	L-精氨酸	10.93	0.02	-	-	-
	1-（4-氨基）-嘧啶-2,4-（1H，3H）-二酮	11.07	0.01	-	-	-
	2,5-二甲基吡嗪	11.17	0.54	-	-	2.60

续表 2

	风味物质	保留时间/min	含量/%			气味活度值[14,15]/(mg/kg)
			F-OCO	S-OCO	B-OCO	
	环己基甲基硅烷	13.86	-	0.62	-	-
	2-戊基-呋喃	14.13	2.50	6.69	0.75	0.10
	P-伞花烃	15.47	1.33	4.80	2.38	-
	2-苄基哌嗪	16.72	-	0.22	-	-
	2-羟基-2-(5-甲基呋喃-2-基)1-苯乙酮	17.22	-	-	0.46	-
	2-吡咯烷酮	17.94	-	-	0.08	-
	3-(1-甲基-3-苯基丙氧基)丁酸	18.15	-	-	0.79	-
	辛酸-3-苯基-2-丙烯酯	18.22	0.21	-	0.53	-
	十甲基环五硅氧烷	19.53	0.46	-	-	-
	1,3-双[(2Z)-六碳-2-烯-1-甲氧基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷	20.15	0.02	-	0.16	-
	反式-2,4-二甲基噻吩，s,s-二氧化物	21.12	-	1.21	-	-
杂环类	1,2-双(2-羟基苯基)-1,2-二氨基乙烷	21.89	-	0.04	-	-
	草蒿脑	22.14	-	-	0.22	6.30
	2-甲氧基-N'-[4-(三氟甲基)吡啶-2-基]苯甲酰肼	24.27	-	-	24.27	-
	顺式-2-甲基-4-正丁基噻吩，s,s-二氧化物	24.35	-	1.69	-	-
	茴香脑	25.35	6.69	4.02	11.66	15.00
	1-苯甲酰氨基-5-哌啶基-1-苯基戊烷	27.07	-	-	0.06	-
	5-(1-丙烯基)-1,3-苯并二氧戊环	28.42	-	-	0.56	-
	3-十二烷基-2-甲基-4-[(4-甲氧基苯基)甲氧基]-喹啉	28.49	-	-	0.11	-
	1-(3-氯苯基)-5-(4-甲氧基-苄基)-嘧啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮	28.51	-	-	0.17	-
	4-丙酰氧基十三烷	34.25	-	-	0.07	-
	二(叔丁基二甲基甲硅烷基)-扁桃酸	36.16	-	-	0.48	-
	十六烷基七硅氧烷	37.76	-	-	0.10	-

注：“-”表示未检出该物质或未查阅到该物质的气味活度值。

2.4 不同处理方式得到的油茶籽油中挥发性化合物对风味贡献程度

本文通过 GC-MS 定性的挥发性物质较多，仅对能查阅到气味活度值（在空气中）的物质进行分析。壬醛相对含量较高、气味活度值较低（B-OCO 中-甲氧基-N'-[4-(三氟甲基)吡啶-2-基]苯甲酰肼相对含量最高，但未查阅到其气味活度值，因此选择相对含量次之的壬醛），因此选定壬醛为三种油茶籽油中风味贡献最大的化合物，经计算得出其他化合物的 ROAV，并认为ROAV＞1 的化合物为油茶籽油中关键风味物质、0.1＜ROAV≤1 的化合物对油茶籽油的风味起修饰作用、ROAV＜0.1 的化合物对油茶籽油风味贡献不突出。不同处理方式得到的油茶籽油中风味物质的 ROAV 结果如表 3 所示。

由表 3 可知，壬醛是对原味油茶籽油风味贡献最大的物质。F-OCO 中关键风味物质有壬醛、正己醛、正辛醛、庚醛、苯甲醛。S-OCO 中关键风味物质有壬醛、正辛醛、正己醛。B-OCO 中关键风味物质有壬醛、正己醛、正辛醛、对风味起修饰作用的物质有庚醛。

γ-十二内酯是 B-OCO 中除壬醛以外对风味贡献最大的物质，能为油茶籽油贡献酯类特有的奶油香等令人愉悦的风味[11]，在吴苏喜等[22]的研究中只有 80~90 ℃炒料 10 min 后压榨的油茶籽油中检测到该物质，也未见有相关报道指出该物质形成机理，还有待进一步研究。庚酸、己酸为 F-OCO 特有的关键风味物质，与己醛、庚醛共存，不饱和脂肪酸氧化程度较高[20]，炒籽参数还有待调整。

表 3 不同处理方式得到的油茶籽油风味物质的 ROAV

Table 3 ROAV of flavor substances in Camellia oil obtained by different treatments

序号	化合物	气味描述[19-21]	ROAV/%		
			F-OCO	S-OCO	B-OCO
1	1-辛烯-3-醇	霉味、泥土味、蘑菇味	-	8.00	2.33
2	1-壬烯-3-醇	-	-	0.27	-
3	γ-辛内酯	椰子香	-	2.04	-
4	γ-十二内酯	奶油香	-	14.64	69.45
5	己酸	-	1.55	-	-
6	4-甲基壬酸	-	0.18	-	-
7	庚酸	-	3.61	-	0.98
8	辛酸	-	-	0.02	0.25
9	壬酸	-	-	-	0.02
10	正癸酸	-	-	-	0.26
11	苯乙烯	-	0.03	1.40	-
12	D-柠檬烯	柑橘、柠檬香	0.68	2.06	1.91
13	正己醛	青草香，脂肪香	70.86	2.07	12.58
14	庚醛	水果香	1.15	-	0.38
15	苯甲醛	苦杏仁香、坚果味	1.12	-	-
16	正辛醛	香草味、柑橘味及油脂香	7.01	11.80	6.49
17	壬醛	油脂香	100.00	100.00	100.00
18	2,5-二甲基吡嗪	可可香，坚果香	0.09	-	-
19	2-戊基呋喃	豆香、果香	11.24	35.68	5.18
20	草蒿脑	甜味、茴香味	-	-	0.03
21	茴香脑	茴香味	0.20	0.14	0.54

注：“-”表示未检测到该物质。

3 结论

通过三种不同处理方式得到的原味油茶籽油，基于 HS-SPME-GC-MS 共鉴定出 106 种挥发性物质，其中醇类 12 种、酯类 20 种、酸类 14 种、酮类 5 种、烷烃类 13 种、烯烃类 7 种、醛类 6 种、杂环类 28 种，PCA 结果显示挥发性化合物种类能明显区分三种不同处理方式得到的原味油茶籽油。ROAV 结果表明不同处理方式得到的原味油茶籽油中关键风味物质存在一定差异。炒籽后压榨的原味油茶籽油鉴别出 48 个化合物，对其风味贡献突出的物质有壬醛、正己醛、2-戊基呋喃、正辛醛、庚酸、己酸、庚醛、苯甲醛等 8 个；蒸籽后压榨的原味油茶籽油鉴别出 38 个化合物，其中对风味贡献突出的物质有壬醛、2-戊基呋喃、γ-十二内酯、正辛醛、1-辛烯-3-醇、正己醛、D-柠檬烯、γ-辛内酯、苯乙烯等 9 个；压榨后煮制的原味油茶籽油鉴别出 75 个化合物，其中对风味贡献突出的物质有壬醛、γ-十二内酯、正己醛、正辛醛、2-戊基呋喃、1-辛烯-3-醇、D-柠檬烯等 7 个，其中壬醛、正己醛、正辛醛、2-戊基呋喃为三种原味油茶籽油的共有特征风味物质。

参考文献

[1] 姚敏,杜宣利,吴煜,等.浓香油生产智能化控制关键技术要点[J].粮食与食品工业,2019,26(5):4-6.

[2] 广西壮族自治区林业科学研究院.一种原味茶油生产工艺及生产线[R].

[3] Xiuqiong Huang, Gao Wei, Yun Xuan, et al. Effect of natural antioxidants from marigolds (*Tagetes erecta* L.) on the oxidative stability of soybean oil [J]. Molecules, 2022, 27(9): 2865.

[4] Lorenzo Cecchi, Migliorini Marzia, Giambanelli Elisa, et al. Is the volatile compounds profile a suitable tool for authentication of virgin olive oils (*Oleaeuropaea* L.) according to cultivars? A study by using HS-SPME-GC-MS and chemometrics [J]. Food Control, 2022, 139: 109092.

[5] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J].食品科学,2008,7:370-374.

[6] JING Wang, TANG Xuxiao, CHU Qiulu, et al. Characterization of the volatile compounds in *Camellia oleifera* seed oil from different geographic origins [J]. Molecules, 2022, 27(1): 308.

[7] Xiaoyan Zheng, Zheng Lili, Yang Yang, et al. Analysis of the volatile organic components of *Camellia oleifera* Abel. oil from China using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(9): e15670.

[8] Wencan Zhang, Cao Xu, Liu Shaoquan. Aroma modulation of vegetable oils - A review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 60(9): 1538-1551.

[9] S Grebenteuch, Kroh L-W, Drusch S, et al. Formation of secondary and tertiary volatile compounds resulting from the lipid oxidation of rapeseed oil [J]. Foods, 2021, 10(10): 2417.

[10] Ying Xu, Bi Shuang, Niu Xiaoyuan, et al. Comparison of aroma active compounds in cold- and hot-pressed walnut oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography-olfactory-mass spectrometry and headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Food Research International, 2023, 163: 112208.

[11] LIN Xiao, LI Chongwei, CHAI Duo, et al. Volatile compound profiling from soybean oil in the heating process [J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(2): 1139-1149.

[12] HE Junhua, WU Xuehui, YU Zhiliang. Microwave pretreatment of camellia (*Camellia oleifera* Abel.) seeds: Effect on oil flavor [J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130388.

[13] XIAO Jia, DENG Qianchun, YANG Yini, 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): 9043-9055.

[14] L-J van Gemert. Compilations of Odour Threshold Valuesinair, Water and other Media (Second Enlarged and Revised Edition) [M].北京:科学出版社,2018.

[15] 刘婷婷,马岩石,李娜,等.全果发酵与果渣发酵对欧李果酒香气特征的影响[J].食品科学,2016,37(12):99-104.

[16] CAO Jun, JIANG Xin, CHEN Qianyuan, et al. Oxidative stabilities of olive and camellia oils: Possible mechanism of aldehydes formation in oleic acid triglyceride at high temperature [J]. LWT, 2020, 118: 108858.

[17] QIAN Dun, YAO Lei, DENG Zeyuan, et al. Effects of hot and cold-pressed processes on volatile compounds of peanut oil and corresponding analysis of characteristic flavor components [J]. LWT, 2019, 112: 107648.

[18] ZHANG Youfeng, WU Yuqi, CHEN Sirui, et al. Flavor of rapeseed oil: An overview of odorants, analytical techniques, and impact of treatment [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2021, 20(4): 3983-4018.

[19] 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.

[20] Alessandro Genovese, Caporaso Nicola, Sacchi Raffaele. Flavor chemistry of virgin olive oil: An overview [J]. Applied Sciences-Basel, 2021, 11(4): 1639.

[21] 刘海,王进,许杰,等.油茶籽油挥发性风味物质研究进展[J].中国油脂,2023,48(1):42-47.

[22] 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.