

不同工艺制取油莎豆油的品质与风味分析

邓淑君^{1,2,3}, 杨国燕², 刘佳杰^{1,2,3}, 郑明明^{1,3}, 万楚筠^{1,3*}

(¹ 中国农业科学院油料作物研究所 武汉 430062

² 武汉轻工大学 武汉 430023

³ 油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室 武汉 430062)

摘要 分别采用液压榨(HP)、螺旋压榨(SP)、亚临界丁烷萃取(SBE)和超临界 CO₂ 萃取(SCE)法提取油莎豆油,研究 4 种工艺对出油率、油脂理化指标和脂质伴随物含量的影响,并通过顶空固相微萃取-气质联用法分析 4 种油莎豆油的挥发性成分。结果表明:制油工艺对油莎豆油出油率及基本理化指标的影响显著($P<0.05$),SBE 出油率最高(31.89%),在 SCE、SP、SP 油样中分别检测出最低的酸价(0.44 mg/g)、过氧化值(0.03×10^{-1} g/100 g)和水分(0.06 g/100 g)。SCE 油和 SBE 油的色泽更加清亮透明。SCE 油中不饱和脂肪酸含量为 49.63 mg/g,比其它 3 种工艺增加了 3.50%~5.54%($P<0.05$)。4 种油莎豆油样中脂质伴随物含量及其氧化稳定性有显著差异($P<0.05$),SP 油中生育酚(26.85 mg/100 g)、总酚(16.65 mg GAE/100 g)含量最高,SCE 油中总甾醇(283.48 mg/100 g)含量最高,SBE 油中磷脂含量(1.05 mg/g)最高。SP 油表现出较强的氧化稳定性,其氧化诱导期为 34.40 h,分别是 SBE、HP 和 SCE 油的 1.24、8.27 倍和 6.70 倍。从 4 种油莎豆油中共检出 162 种挥发性物质,主要为杂环类物质、酸类、醛类、醇类、酮类、酯类和烃类,SP 油中杂环类相对含量最高为 44.86%,HP 油及 SBE 油中醛类物质相对含量最高分别为 50.18%和 26.03%,SCE 油中苯类物质相对含量最多为 60.00%。根据气味活力值(OAV)得出 4 种油样的关键风味物质,其中 SP 油有 16 种,HP 油有 23 种,SCE 油有 8 种,SBE 油有 22 种,己醛为共有成分。主成分分析(PCA)发现 4 种油的特征风味存在差异。研究结果可为油莎豆油的产品开发提供数据参考。

关键词 油莎豆油; 制油工艺; 脂质伴随物; 关键风味物质

文章编号 1009-7848(2024)09-0443-14 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.09.041

油莎豆(*Cyperus esculentus* L.)属莎草科一年生草本沙生植物,其块茎中含有 25%~45%的淀粉、26%~48%的油脂、8%~26%的膳食纤维、5%~10%蛋白质及生育酚、植物甾醇、矿物质等营养成分^[1],享有“地下核桃”“生命之果”等美誉。油莎豆含油高、产量大,其油脂脂肪酸组成与橄榄油相似,主要由油酸(66.21%~74.14%)和亚油酸(9.03%~10.36%)等组成^[2],具有较高的营养价值。目前,油莎豆油的提取主要有螺旋压榨、液压榨、溶剂浸出、超临界 CO₂ 萃取和亚临界丁烷萃取等工艺,各有其优、缺点:螺旋压榨和液压榨应用最为广泛,而出油效率有待进一步提升;溶剂浸出具有较高的油脂提取率,然而存在萃取油品质较差和溶剂残留等问题;超临界 CO₂ 萃取主要通过控制压力、

温度改变溶剂传质动力,达到目标产物分离,属于绿色高效的油脂提取技术,然而目前设备投资大、运行成本高等问题仍不容忽视,工业化应用受到一定限制;亚临界丁烷萃取主要采用相似相溶原理,通过减压脱溶最终使油脂与物料分离,具有工作条件温和,提油效率高,毛油及脱脂粕品质相对较好等优势,其主要的缺点是萃取剂丁烷易燃易爆^[3]。

有研究^[4]表明亚临界丁烷萃取在牡丹籽、油茶籽、麻疯树籽、辣木籽等油脂高效提取方面取得较好成效。目前关于油莎豆油脂提取研究的关键词主要集中在优化某一制油工艺的提取效率以及该工艺对油品质的影响上,缺乏对亚临界丁烷萃取等工艺与其它制油工艺的系统比较,以及对制取油挥发性成分的对比分析。为此,本文系统研究了亚临界丁烷萃取与超临界 CO₂ 萃取、螺旋压榨和液压榨等工艺提取油莎豆油的品质,通过对比分析 4 种制油工艺在出油率及油脂的理化指标、脂质伴随物含量和特征风味物质等方面的差异,探索提取高效、品质优异和风味独特的油莎豆制油

收稿日期: 2023-09-26

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程(CAAS-ASTIP-2021-OCRI); 支持企业技术创新发展项目(2021BLB151)

第一作者: 邓淑君,女,硕士生

通信作者: 万楚筠 E-mail: wanchuyun@caas.cn

方法, 以期为油莎豆高值化加工利用提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

油莎豆, 产地云南省, 水分 8.56%, 含油量 32.95%。

福林酚(≥99%), 5 α -胆甾醇(≥98%), Sigma-Aldrich 公司; 无水乙醚、甲醇、异丙醇、异辛烷、石油醚(30~60℃), 均为分析纯; 正己烷、异丙醇, 为色谱纯。

1.2 仪器与设备

Rancimat743 氧化诱导仪, 瑞士万通; UV-1000 紫外分光光度计, 日本岛津公司; LC-6AD 半制备液相色谱仪, 日本岛津公司; ME104/02 电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司; Heratherm OMS100 电热恒温鼓风干燥箱, 美国 Thermo Fisher 公司; Sorvall Stratos 高速冷冻离心机, 美国 Thermo Fisher 公司; DMT-2500 多管涡旋仪, 湖北詹式科工贸有限公司; 7890A 气相色谱仪, 美国 Agilent 公司; 6890A 气相色谱分析仪, 美国 Agilent 公司; GC-MS 7890A-5975C, 美国 Agilent 公司; MS-5 型炒籽机, 迈斯机械有限公司; HA211-50-06 超临界萃取装置, 南通市华安超临界萃取有限公司; PLE-5L 亚临界萃取装置, 中国农业科学院油料作物研究所定制; 180 液压机, 华铭世机械制造有限公司; XB 螺旋压榨机, 香聚有限公司; PFXi-Series 995 La 罗维朋比色仪, 英国 LOVIBOND 公司。

1.3 方法

1.3.1 油莎豆预处理 油莎豆进行轧坯处理得到 0.5 mm 厚度的油莎豆坯片, 用游标卡尺测定坯片厚度(绝对误差不超过±0.1 mm)后, 分装于自封袋中, 4℃冷藏备用。

1.3.2 油莎豆油制取方法

1.3.2.1 液压榨 (hydraulic press, HP) 称取 800 g 油莎豆粉(过 40 目, 过滤网筛孔尺寸 0.425 mm)于脱脂纱布中包好, 置于液压榨机筒内加压(入榨温度 30℃、工作压力 60 MPa); 待达到设定时间时(2 h), 停止加压, 卸压后取出榨饼。收集压榨油 (hydraulic press oil, HPO), 5 000 r/min 离心 20

min, 取上清油液装瓶避光 4℃保存待用; 收集压榨饼 (hydraulic press cake, HPC) 装于自封袋 4℃冷藏备用。

1.3.2.2 螺旋压榨 (screw press, SP) 称取 800 g 油莎豆置于炒籽机中, 升温至 175℃焙炒 45 min 后; 对焙炒后的油莎豆进行螺旋压榨(压榨温度 70℃), 收集压榨饼再重复压榨两次; 将收集的压榨油 (screw press oil, SPO) 5 000 r/min 离心 20 min, 取上清油液装瓶避光 4℃保存待用; 收集压榨饼 (screw press cake, SPC) 装于自封袋 4℃冷藏备用。

1.3.2.3 亚临界丁烷萃取 (subcritical butane extraction, SBE)^[5] 用 200 目的萃取袋装取 186.92 g 油莎豆坯片置于萃取罐中, 装盖密封后, 开启真空泵将萃取罐、分离罐和计量罐的压力降至 0.01 MPa; 待萃取罐中温度达到 34℃时, 按 1:10.7 g/mL 料液比计量加入丁烷萃取 40 min; 重复萃取两次后, 打开萃取与分离罐间连通管阀门, 开启压缩机进行脱溶, 直至三罐的压力都降至 0.01 MPa; 破真空后, 放出分离罐中的油 (subcritical butane extraction oil, SBEO) 和收集萃取罐中豆粕 (subcritical butane extraction meal, SBEM)。

1.3.2.4 超临界 CO₂ 萃取 (supercritical CO₂ extraction, SCE) 称取 200 g 油莎豆坯片置于萃取筒中, 加盖密闭后开启循环水将装置预热至萃取温度 40℃, 打开 CO₂ 罐阀门送气, 调节阀门进行加压操作, 达到萃取压力 28 MPa 时开始计时, 循环萃取 2 h。其他工作参数: CO₂ 流速 16~17 L/h, 分离罐 I 压力 8 MPa, 分离罐 II 压力约为 5 MPa。萃取结束后, 收集分离罐底部放出的油脂, 装入离心管中 5 000 r/min 离心 20 min, 取上清油液 (supercritical CO₂ extraction oil, SCEO) 装瓶避光 4℃保存待用; 将脱脂的油莎豆粕粉 (supercritical CO₂ extraction meal, SCEM) 装于自封袋 4℃冷藏备用。

1.3.2.5 出油率计算

$$\text{出油率}(\text{g}/100\text{g}) = \frac{w_1 - w_2}{1 - w_2} \quad (1)$$

式中: w_1 为原料含油量, g/100 g; w_2 为饼、粕残油量, g/100 g。

1.3.3 油理化指标测定 水分按照 GB 14489.1; 酸价按照 GB 5009.229; 过氧化值按照 GB 5009.227。

色泽:使用 PFXi 系列自动 Lovbind 色度仪(PFXI 995),在光程 25.4 mm 下,测定样品的 a^* (红值)、 b^* (黄值)。

氧化诱导期测定:采用 Rancimat 装置,称取 3.0 g 油样加热至 110 °C,在 20 L/h 的空气流量下测定氧化诱导期/h。

1.3.3.1 脂肪酸含量测定 准确称取 100 mg 油样,加入 0.5 mL,0.5 mol/L 甲醇钠和正己烷 2.5 mL,再加入 0.5 mL 内标(十七碳酸甲酯 1731-96-6,取 4 mg 溶于 1 mL 正己烷),混合液体涡旋 10 min,离心 5 min(5 000 r/min)。将上清液注入配备火焰离子化检测器的 GC 中,用于定量脂肪酸甲酯。柱为 DB-FFAP。进样器和检测器的温度均设置为 300 °C,氮气流速为 1.5 mL/min,分流比为 80:1。柱温在 210 °C 下保持 9 min,然后升高温度(20 °C/min)到 250 °C,保持 10 min,按照内标法计算脂肪酸含量。

$$\begin{aligned} & \text{脂肪酸含量}(\text{mg/g oil}) \\ &= \frac{\text{内标浓度} \times \text{待测物峰面积}}{\text{内标峰面积}} \quad (2) \end{aligned}$$

1.3.3.2 生育酚含量测定 生育酚测定:参照 AOCS Official Method Ce 8-89 标准进行。

1.3.3.3 总酚含量测定 总酚含量测定:参照文献[2]进行。用紫外分光光度计在 765 nm 处测定样品的吸光度,结果以没食子酸当量表示(mg GAE/100 g oil)。

1.3.3.4 植物甾醇含量测定 植物甾醇含量测定:参照文献[6]进行。

1.3.4 油中挥发性成分分析和气味活力值计算 参考 Jia 等[7]方法,通过顶空固相微萃取法提取油莎豆油中挥发性物质。称取 3.00 g 油莎豆油于顶空玻璃瓶中,立即密封,在 50 °C 水浴锅中平衡 30 min。萃取 20 min(65 μm PDMS/DVB 萃取头),萃取完后立即插入 GC-MS 进样口,250 °C 解吸 5 min。在再采用 GC-MS 进行检测,通过自动 SPME 模块将油在 40 °C 平衡 20 min,并自动提取挥发性化合物 30 min。萃取的化合物在极性 DB-WAX(30 m \times 320 μm \times 0.25 μm)中分离。工作条件为 1:10 分流模式,入口温度为 250 °C。载气为氦气(99.999%),流速为 1.5 mL/min。操作条件如下:40 °C 加热 2 min,5 °C/min 加热到 200 °C,保持 2 min,

然后 8 °C/min 加热到 250 °C,最后,保持此温度 5 min。GC-MS 传输线设置为 280 °C;在 70 eV 下产生电子碰撞质谱。扫描范围为 m/z 38~400。检测出的化合物参照 NIST2017(Qual \geq 50)质谱库进行分析鉴定。每个样品重复 3 次。

关键香气物质分析[8]:

气味活力值(odor activity value, OAV)表示挥发性成分对香气的贡献程度。当 $\text{OAV} \geq 1$,表示风味显著,当 $1 > \text{OAV} \geq 0.5$,表示具有风味, $\text{OAV} < 0.5$ 则风味不显著。一般情况下,OAV 值越大,说明该风味物质对香气贡献度越大。OAV 值的计算公式如下:

$$\text{OAV} = \frac{M_i}{C_i} \quad (3)$$

式中: M_i 为挥发性物质含量, $\mu\text{g/kg}$; C_i 为该挥发性物质的风味阈值, $\mu\text{g/kg}$ 。

1.4 数据处理

所有试验进行 3 次重复,以平均值 标准差表示,采用 SPSS Statistic 25.0 对数据进行分析,在 $\alpha=0.05$ 水平上对试验数据进行显著性分析, $P < 0.05$ 表示数据存在显著性差异。由 Origin 2023 Pro、Matlab_R2018 a 分别作图。

2 结果与分析

2.1 不同工艺制得油莎豆油基本理化指标

采用不同工艺提取的油莎豆油出油率及基本理化指标测定结果如表 1 所示。从出油率上看,SCE 和 SBE 工艺的出油率分别为 31.23 g/100 g 和 31.89 g/100 g,显著高于 SP(25.52 g/100 g)和 HP 工艺(24.18 g/100 g),且 SBE 工艺的出油率比 SCEO 工艺的出油率稍高,该现象同样发现于 Sun 等[9]研究中,并指出亚临界流体的脂质萃取能力优于 SBE 工艺。从酸价(acid value, AV)和过氧化值(peroxide value, POV)上看,HPO 的 AV 和 POV 要显著($P < 0.05$)高于其它 3 种油样,其原因可能是在液压压榨过程中,油脂完全暴露在空气中,且油脂到收集瓶的路径较长,部分脂质在该过程发生氧化、水解所致。可见,封闭隔氧环境对抑制油脂氧化酸败有积极作用。而 SCEO、SBEO 在萃取过程中,均与氧气隔绝,毛油色泽清亮透明,AV 和 POV 较低,品质明显高于 HPO;螺旋压榨过程未

与空气隔绝,但是物料暴露时间短,且炒籽等热处理抑制了脂肪酶等内源酶的活性,SPO的AV和

POV均保持在较低水平。

表1 不同工艺制取油莎豆油基本理化指标

Table 1 Basic physical and chemical indicators for preparing tiger nut oil using different oil extraction methods

指标	SPO	HPO	SCEO	SBEO
出油率/(g/100 g)	25.52 ± 0.63 ^b	24.18 ± 0.84 ^b	31.23 ± 0.28 ^a	31.89 ± 0.07 ^a
酸价/(mg/g)	0.55 ± 0.02 ^b	2.99 ± 0.09 ^a	0.44 ± 0.03 ^b	0.49 ± 0.13 ^b
过氧化值×10 ⁻¹ /(g/100 g)	0.03 ± 0.00 ^b	1.02 ± 0.00 ^a	0.05 ± 0.00 ^b	0.04 ± 0.00 ^b
水分含量/(g/100 g)	0.06 ± 0.00 ^c	0.09 ± 0.01 ^c	0.33 ± 0.04 ^b	0.48 ± 0.01 ^a
色泽	红	7.49 ± 0.11 ^b	11.97 ± 0.16 ^a	-2.50 ± 0.74 ^d
	黄	93.03 ± 0.07 ^c	75.69 ± 0.05 ^d	130.43 ± 1.49 ^a

注:不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

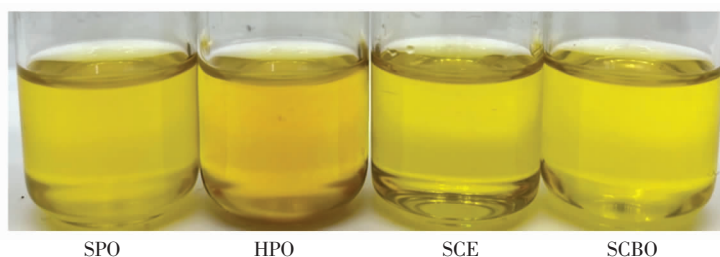


图1 不同工艺制得的油莎豆油

Fig.1 Tiger nut oil prepared by different oil extraction methods

油脂的色泽与溶于其中的色素含量有关。油脂中的天然色素主要有叶绿素、胡萝卜素等,非天然色素一般在贮藏、运输、制油、罐装等工艺环节产生^[10]。由图1和表1可知,SPO的黄值和透明度较低,这可能与叶绿素受热转化为脱镁叶绿素(呈褐色)或者羰胺反应有关^[11]。Guo等^[2]采用压榨、亚临界丁烷萃取和超临界CO₂萃取油莎豆油试验中,发现经过压榨,油莎豆油中 β -胡萝卜素显著提高($P < 0.05$)。 β -胡萝卜素作为脂溶性色素,因浓度差异,色系可涵盖由红色至黄色。HPO中红值较为明显,可能在于油中 β -胡萝卜素含量的增加。后续还需对液压压榨油莎豆油进行脱酸、脱色等精炼处理,以提高其感官品质。4种工艺制取的油莎豆油的水分含量均符合LS/T 3259-2018标准的规定($< 0.5\%$);SCEO和SBEO中水分含量略有偏高,这可能是与测试方法有关,因为油中溶解有少量的丁烷或CO₂等易挥发成分。

2.2 不同工艺制得油莎豆油的脂肪酸含量

油莎豆油中脂肪酸以棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸和花生酸为主,含量分别

为118.14~126.48,1.64~2.31,13.78~14.51,317.68~330.55,44.40~46.83,2.63~2.80 mg/g和4.09~4.15 mg/g。油莎豆油中脂肪酸以不饱和脂肪酸为主,含量在81.99%以上,其中油酸含量最高,占脂肪酸的72.02%,其次是亚油酸9.64%。油莎豆油是典型的油酸型植物油。研究表明^[12],长期食用富含油酸的食用油,可以降低患动脉粥样硬化,冠心病,糖尿病等疾病发病率。这主要归功于油酸在脂质代谢和控制抗糖尿病激素胰高血糖素样肽-1水平上发挥着重要作用。

由表2可知,经SP、HP、SCE和SBE油莎豆油中单不饱和脂肪酸含量差异不显著。SCEO中多不饱和脂肪酸为49.63 mg/g,相比其它3个工艺其含量显著增加了3.50%~5.54%。这说明SCE对油莎豆油中多不饱和脂肪酸具有较好的提取效果。此外,由SBEO的饱和脂肪酸含量最低,该现象可能与各个脂质成分在丁烷中具有不同溶解度有关。而HPO中多不饱和脂肪酸含量最低,较其它工艺降低了1.70%~5.23%。

表2 不同工艺制取油莎豆油的脂肪酸含量

Table 2 Fatty acid content of tiger nut oil produced by different oil extraction methods

类别	脂肪酸含量/(mg/g oil)						
	棕榈酸	棕榈油酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	花生酸
	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
SPO	122.68 ± 0.77 ^{ab}	2.31 ± 0.79 ^a	13.78 ± 0.15 ^b	317.68 ± 2.69 ^a	45.14 ± 0.31 ^{ab}	2.70 ± 0.09 ^{ab}	4.09 ± 0.00 ^a
HPO	125.87 ± 1.82 ^b	1.66 ± 0.034 ^a	14.51 ± 0.04 ^a	318.28 ± 2.56 ^a	44.40 ± 0.45 ^b	2.63 ± 0.01 ^b	4.15 ± 0.013 ^a
SCEO	126.48 ± 1.03 ^a	1.71 ± 0.014 ^a	14.31 ± 0.08 ^{ab}	330.55 ± 2.49 ^a	46.83 ± 0.35 ^a	2.80 ± 0.01 ^a	4.14 ± 0.03 ^a
SBEO	118.14 ± 2.99 ^b	1.64 ± 0.042 ^a	13.95 ± 0.34 ^b	319.89 ± 8.43 ^a	45.26 ± 1.10 ^{ab}	2.70 ± 0.01 ^{ab}	4.14 ± 0.05 ^a

注:不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.3 制油工艺对油莎豆脂质伴随物及油脂氧化稳定性的影响

4种制油工艺对油莎豆油的脂质伴随物影响见表3。结合图2可以看出,物理压榨油中的生育酚含量要显著高于临界流体萃取油($P < 0.05$),该现象可能由于生育酚在亚临界丁烷以及超临界CO₂的溶解度或者传质速度较低。SPO中生育酚含量最高,分别是样品SCEO和SBEO的1.08倍和1.14倍。SPO与HPO中总生育酚含量没有显著差异。但值得注意的是,SPO中 α -生育酚含量显著小于HPO,而 γ -生育酚在SPO中的含量要显著高于其在HPO中的含量,这可能因为 α -生育酚的热稳定性较 γ -生育酚的弱,且 α -生育酚会因长时间暴露在高温下而减少。Player等^[13]评估了在50℃条件下大豆油中 α -、 δ -和 γ -生育酚的稳定性,实验发现 α -生育酚在16d后被完全破坏,而 δ -和 γ -生育酚在24d仍然存在。该试验现象同样发现于米糠油^[14]和文冠果油^[15]加热试验中。

对于植物甾醇而言(见图3),油莎豆油中主要以 β -谷甾醇为主,占总甾醇的68.44%~70.55%,其次是豆甾醇和菜油甾醇分别占总甾醇的15.57%~17.01%和12.57%~14.87%。SCEO、

CBEO及SPO中甾醇含量较高,分别为283.48, 281.26 mg/100 g和278.59 mg/100 g。这可能由于亚临界丁烷和超临界CO₂在甾醇溶解上均具有较好的选择性,这与Xu等^[16]研究结论较为一致。适当的热处理有利于促进内源性脂质伴随物的溶出。SPO中总酚含量显著高于其它3种油。经过炒籽预处理,油莎豆细胞壁结构发生改变,空隙增加导致酚类物质等脂质伴随物大量进入油莎豆油中,与美拉德反应产物协同作用^[17],显著提高了油脂的抗氧化活性。氧化诱导期(oxidation induction time, OIT)是检测油脂氧化稳定性的重要指标。OIT值越大,油脂的氧化稳定性越好。试验结果表明,4种制油工艺下的油莎豆油OIT值差异显著($P < 0.05$),SPO的OIT相对较高,达34.30 h,其次是SBEO(27.80 h),分别是HPO和SCEO的OIT值的8.27倍,6.70倍和3.46倍,1.80倍。

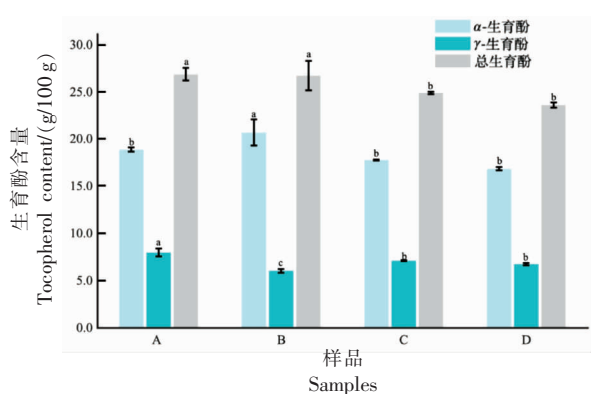
磷脂在油脂中主要存在形式为两种——非水化磷脂和水化磷脂。一般原料中的非水化磷脂含量不多,但长期存放或着在一定温度和水分条件下,水化磷脂则会在磷脂酶的作用下,转换为较多的非水化磷脂。作为影响油脂色泽和品质的重要因素之一,非水化磷脂不仅会与蛋白质、糖类和金属离子等形成复合物,加深油脂颜色,且不易脱

表3 不同工艺制取油莎豆油的脂质伴随物含量差异

Table 3 Differences in the content of lipid concomitant in the production of tiger nut oil by different oil extraction

脂质伴随物	SPO	HPO	SCEO	SBEO
总生育酚/(mg/100 g)	26.85 ± 0.66 ^a	26.73 ± 1.57 ^a	24.89 ± 0.12 ^b	23.59 ± 0.29 ^b
总甾醇/(mg/100 g)	278.59 ± 0.77 ^a	240.46 ± 4.08 ^b	283.48 ± 6.59 ^a	281.26 ± 8.31 ^a
总酚/(mg GAE/100g)	16.65 ± 0.40 ^a	3.47 ± 0.21 ^c	6.30 ± 1.19 ^b	7.96 ± 0.76 ^b
磷脂/(mg/g)	0.42 ± 0.06 ^b	0.42 ± 0.01 ^b	0.25 ± 0.00 ^c	1.05 ± 0.09 ^a
氧化诱导期/h	34.30 ± 1.56 ^a	4.15 ± 0.50 ^d	9.9 ± 0.57 ^c	27.80 ± 2.55 ^b

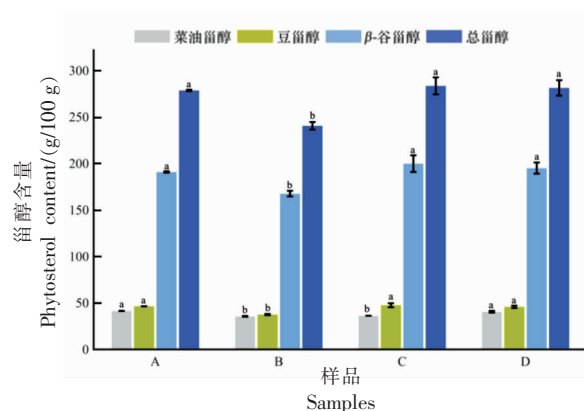
注:不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。



注:A:SPO;B:HPO;C:SCEO;D:SBEO。不同小写字母表示样品之间存在显著差异 $P<0.05$ 。

图2 不同工艺制得油莎豆油中生育酚含量的差异

Fig.2 Differences in the content of tocopherols in tiger nut oil prepared by different oil extraction methods



注:A:SPO;B:HPO;C:SCEO;D:SBEO。不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

图3 不同工艺制得油莎豆油中甾醇含量的差异

Fig.3 Differences in phytosterol content in tiger nut oil prepared by different oil extraction methods

除,其存在更会增加碱炼、脱色等精炼的难度,并加速油脂的氧化和酸败。从表3可以看出,4种工艺对磷脂的提取存有差异。SPO和HPO中磷脂含量无较大差异,SCEO中磷脂含量最低,而SBEO中磷脂含量最高,为1.05 mg/g,约为SCEO的4倍。磷脂作为两亲性分子,在非极性分子 CO_2 溶剂中的溶解度较低。万楚筠等^[18]分析了超临界 CO_2 萃取、正己烷萃取菜籽油中磷脂含量,发现正己烷萃取油中磷脂含量是超临界 CO_2 萃取油的32倍(0.051 mg/g)。孙德伟等^[19]优化亚临界丁烷萃取南极磷虾脂质工艺的研究中,检测出脂质中磷脂含量占脂质的28.68%,其中磷脂酰胆碱占71.20%,这说明磷脂在丁烷中具有一定的溶解性。

2.4 不同工艺制取油莎豆油的挥发性成分

采用顶空固相微萃取-气质联用对不同工艺下油莎豆油挥发性风味成分进行定性、定量分析,结果见表4所示。经GC-MS测定,4种工艺制取的油莎豆油中共检测出162种挥发性物质,包括24种杂环类(呋喃类、吡嗪类、嘧啶类、吡啶类、吡咯类)、25种醛类、19类酮类、10类酸类、17种醇类、20种酯类、4种烷烃类、18种烃类、10种苯环类及15种其它化合物。如图4所示,不同工艺制取的油莎豆油挥发性成分总含量在13 187.22~59 184.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,含量及挥发性成分构成存在显著差异($P<0.05$)。其中,杂环类物质占0.05%~44.86%、醛类0.87%~50.18%、烃类4.61%~33.09%、

酸类3.33%~19.30%、酯类0.22%~13.37%、醇类0.19%~12.29%、酮类0~7.75%。

2.4.1 杂环类 在油莎豆油中检测出吡嗪、呋喃、吡咯等杂环物质,且这些物质主要存在于经过炒籽、螺旋压榨油莎豆油中,SPO中杂环类物质有20种,占比为44.86%,相对含量较高的杂环类物质包括2,5-二甲基吡嗪(17.26%),2-甲基吡嗪(7.64%)和2,6-二甲基吡嗪(5.65%)。在高温作用下,油莎豆中的氨基和还原糖发生美拉德反应,产生吡嗪、吡咯和吡啶等杂环类物质^[20],并在制油过程中进入油脂。吡嗪类物质风味扩散性好,具有焙烤香、焦香味和坚果香气。2-正戊基呋喃主要由还原糖降解和脂质氧化产生^[21]具有果香、青草等香气特征,在液压榨油莎豆油和亚临界萃取油莎豆油中占比较高,分别为4.41%和2.74%。

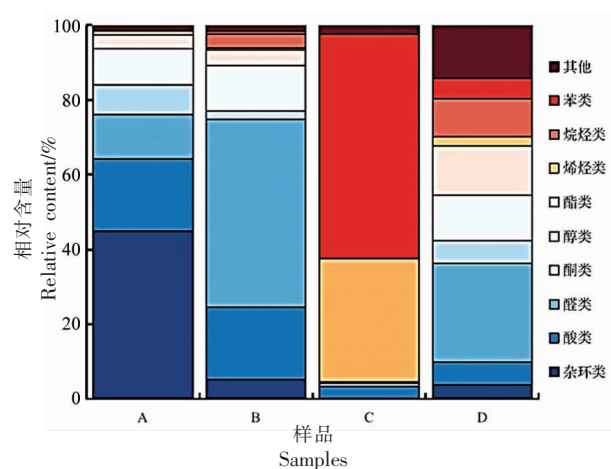
2.4.2 醛类 油莎豆油中的醛类挥发性物质主要为C5~C10醛,绝大多数来源于不饱和脂肪酸的降解。醛类物质的风味阈值较低,挥发性较强,能赋予油莎豆油令人愉快的香气,如果香、清香、脂香等^[22]在HPO中,醛类物质的相对含量为50.18%,显著高于其它制油工艺($P<0.05$),其中己醛(16.94%)含量最高,其次是壬醛(7.70%)和辛醛(7.68%)。己醛^[23]主要是亚油酸降解产物,浓度低时呈青草香、木质香及果香,而浓度过高则会产生“哈喇味”^[24];壬醛主要由油酸降解产生^[25],其气味特征被表述为蜡香、柑橘香、花香;辛醛主要是油

表 4 不同工艺制取的油莎豆油挥发性风味物质种类和含量

Table 4 Types and content of volatile flavor substances in tiger nut oil produced by different processes

	SPO		HPO		SCEO		SBEO	
	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	种类	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	种类	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	种类	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	种类
杂环类	$5\,931.07 \pm 390.60^a$	20	582.85 ± 14.95^c	5	26.38 ± 1.03^d	1	$2\,133.62 \pm 314.91^b$	2
酸类	$2\,553.00 \pm 236.88^b$	3	$2\,239.62 \pm 307.76^b$	8	$1\,615.58 \pm 212.21^c$	2	$3\,603.69 \pm 134.97^a$	2
醛类	$1\,575.94 \pm 39.48^c$	10	$5\,774.33 \pm 617.79^b$	18	432.92 ± 57.96^c	4	$15\,407.40 \pm 973.48^a$	11
酮类	$1\,024.39 \pm 285.42^b$	9	231.80 ± 26.84^c	7	Nd.	0	$3\,507.00 \pm 242.00^a$	4
醇类	$1\,296.07 \pm 59.87^b$	6	$1\,348.11 \pm 49.15^b$	9	91.94 ± 1.46^c	2	$6\,970.41 \pm 430.26^a$	7
酯类	500.52 ± 44.25^b	5	388.75 ± 66.53^b	10	99.83 ± 7.20^b	2	$7\,921.87 \pm 955.44^a$	9
烯炔类	109.78 ± 16.30^b	6	56.39 ± 7.33^b	3	$15\,942.35 \pm 1\,142.16^a$	12	$1\,427.21 \pm 213.68^b$	4
烷烃类	37.08 ± 1.11^b	1	386.61 ± 47.54^b	3	Nd.	0	$5\,970.26 \pm 282.24^a$	1
苯类	Nd.	0	91.29 ± 8.06^c	3	$28\,945.01 \pm 2\,706.54^a$	5	$3\,236.73 \pm 211.13^b$	5
其它	187.36 ± 18.97^b	4	188.24 ± 26.77^b	4	$1\,242.79 \pm 170.25^b$	4	$8\,298.00 \pm 804.18^a$	6
总含量	13 187.22		11 820.82		48 232.23		59 184.77	
挥发性物质种类	65		69		32		51	

注: Nd.: 未检测到。不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。



注: A: SPO; B: HPO; C: SCEO; D: SBEO。

图 4 不同工艺制备油莎豆油中挥发性物质占比
Fig.4 The proportion of volatile substances in the preparation of tiger nut oil by different oil extraction methods

酸和亚油酸降解产物,表现为香草、甜橙香。这些醛类物质使得 HPO 呈现出清香、果香的整体风味特征情况下,带有轻微的刺鼻味。这可能与液压压榨过程中油脂发生了一定程度的自氧化有关。同样,在 SBEO 中检测出较多的醛类物质,占比为 26.37%,其相对含量最高的醛类物质为苯甲醛 (5.02%)。苯甲醛主要是 strecker 降解产物,具有

苦杏仁、坚果香的香气^[26];此外,SBEO 中反-2-辛烯醛 (4.26%)、反-2-庚烯醛 (4.23%)、壬醛 (3.81%)和缬草醛 (4.04%)等含量均较高,其风味阈值低,对 SBEO 的整体风味贡献较大,是其呈现坚果香、清香、果香、脂香的重要来源。本研究仅在 SPO 中检测出糠醛、糠醇,其含量较高,具有烤面包、杏仁味、甜味、焦糖味等特征香气,是浓香型油莎豆油的重要风味物质之一。

2.4.3 烃类 4 种制油工艺制备的油莎豆油中均有检出烃类物质。SCEO 中烃类物质较多且含量最高,其中包括 α -蒎烯 (0.86%)、月桂烯 (1.86%)、*d*-柠檬烯 (22.41%)、罗勒烯 (0.24%)等。*d*-柠檬烯的风味阈值低,具有柑橘、柠檬等香气特征,可能来源于萜烯合酶等酶的酶促反应^[27],是对 SCEO 整体风味轮廓贡献较大的物质。而 α -蒎烯、月桂烯、罗勒烯等均对油莎豆油的风味贡献较大(花香、甜香和松木香),是 SCEO 的特征风味物质之一。苯乙烯仅在 SPO 中检测出,对油脂风味具有一定修饰作用。

2.4.4 酯类和醇类 酯类物质可由脂质分解或酸类、醇类酯化反应^[28]或美拉德反应生成,多呈甜味、果味、脂香味。酯类物质在油莎豆油中相对含量虽不高,但是油莎豆油呈香的重要来源。4 种制油工艺中,SBEO 中酯类物质 (13.37%) 占比最高,

包括 γ -丁内酯(奶油香味、焦糖味^[29]、正己酸乙酯(果味)、 γ -己内酯(甜味、花香)、乙酸乙酯(酒香)等。HPO中醇类物质占比最高,为12.29%,其中异辛醇为2.37%。醇类物质主要来源于糖代谢、氨基酸脱酸和醛类物质还原^[30],一般表现为酒香、果香、青草香、醇香,与其它挥发性成分产生辅助和增强作用。

2.4.5 其它 SBEO中苯类物质占比最大,相对含量为60.04%,其中反-茴香脑含量最高。在4种制油工艺中均检测到少量的酸类物质,包括乙酸、丙酸、丁酸、正戊酸、和辛酸等。酸类物质不仅能赋予油莎豆油酸味和奶酪味^[31],还能在一定程度上反映油脂的氧化程度^[32]。烷烃类、胺类、醚类等风味阈值高,对油莎豆油风味的影响相对较小,本研究不加以讨论。

2.5 不同制油工艺制取油莎豆油关键香气成分分析

油莎豆油的整体风味由挥发性成分相对含量以及其感觉阈值共同决定。为进一步分析不同制油工艺对油莎豆油挥发性风味物质的影响,根据文献^[33]查阅了73种物质的风味阈值,计算相应

的OAV值,结果见表5。

SPO中关键风味物质的贡献程度依次为:醛类>杂环类>酮类>酯类>酸类>其它,包括2-甲基丁醛、2-甲基丙醛、乙醛、辛醛、2,3,5-三甲基吡嗪、呋喃酮、己醛等16种关键香味物质。HPO中关键风味物质的贡献程度依次为:醛类>酯类>杂环类>酸类>醇类>酮类>苯类>其它,关键香味物质有23种包括辛醛、反式-2-癸烯醛、己醛、2,4-癸二烯醛、壬醛等。

SCEO中关键风味物质的贡献程度依次为:烯炔>醛类>苯类>醇类>酸类,关键香味物质有8种,分别为桉烯、 α -蒎烯、壬醛、*d*-柠檬烯、月桂烯、茴香脑、己醛、罗勒烯。而SBEO中关键风味物质的贡献程度依次为:醛类>酯类>杂环类>烯炔类>其它>醇类>苯类>酮类>酸类,有22中关键香味物质包括辛醛、正己酸乙酯、壬醛、反-2-辛烯醛、2-戊基呋喃、乙酸乙酯、反式-2-庚烯醛、己醛、反式-2-己烯醛、桉烯、草蒿脑、异戊醛、苯甲醛等。可见油莎豆油的整体风味是由多种组分协同作用的结果,且不同制油工艺能对油莎豆油特征风味产生一定的影响。

表5 不同工艺制取油莎豆油的挥发性成分、OAV及其气味描述

Table 5 Volatile components, OAV and odor description of tiger nut oil produced by different oil extraction methods

编号	物质	气味描述	风味阈/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV			
				SPO	HPO	SCEO	SBEO
A1	2-戊基呋喃	青草味、水果香	6	0.84	86.94	Nd.	270.69
A2	2-乙酰基呋喃	咖啡香气	8 000	0.01	Nd.	Nd.	Nd.
A3	2-甲基吡嗪	烘烤味	1 000	1.01	Nd.	Nd.	Nd.
A4	2,5-二甲基吡嗪	花生、坚果味	2 000	1.14	Nd.	Nd.	Nd.
A5	2,6-二甲基吡嗪	坚果、花生、黄油、可可味	10 000	0.07	Nd.	Nd.	Nd.
A6	2,3-二甲基吡嗪	烤香味	100	1.34	Nd.	Nd.	Nd.
A7	2-乙基吡嗪	烤香味	4 000	0.04	Nd.	Nd.	Nd.
A8	2-乙基-6-甲基吡嗪	烤香味	40	2.92	Nd.	Nd.	Nd.
A9	2-乙酰基-3-甲基吡嗪	爆米花香、坚果味、面包味	62	0.35	Nd.	Nd.	Nd.
A10	2,3,5-三甲基吡嗪	烤香味、肉香味	10	39.34	Nd.	Nd.	Nd.
A11	2-甲基-5-乙基吡嗪	坚果味	63	0.71	Nd.	Nd.	Nd.
A12	2-乙酰基吡咯	坚果味、核桃味、面包味	100 000	0.00	Nd.	Nd.	Nd.
B1	乙醛	发酵味	2.7	54.83	Nd.	Nd.	Nd.
B2	2-甲基丙醛	辛辣、麦芽香	3.4	65.05	Nd.	Nd.	Nd.
B3	戊醛	木香、果香、面包香	850	Nd.	0.31	Nd.	2.81
B4	2-甲基丁醛	坚果味	1	163.20	6.78	Nd.	Nd.
B5	异戊醛(3-甲基丁醛)	坚果味	10.8	28.78	1.18	Nd.	50.39
B6	反式-2-己烯醛	绿叶清香、水果香	3.1	Nd.	9.21	Nd.	111.75
B7	己醛	青香、果香、木香	4.5	11.27	445.07	14.64	160.44

(续表5)

编号	物质	气味描述	风味阈/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OVA			
				SPO	HPO	SCEO	SBEO
B8	正庚醛	果香、坚果香	260	Nd.	2.52	Nd.	3.43
B9	反,反-2,4-庚二烯醛	肉桂香、脂香	57	Nd.	0.12	Nd.	4.63
B10	反式-2-庚烯醛	脂香、青香、果香	13	Nd.	18.99	Nd.	192.77
B11	反-2-辛烯醛	青香、脂肪气息	5	Nd.	40.28	Nd.	503.92
B12	辛醛	香草、甜橙香	0.7	44.51	1 297.49	Nd.	1 164.28
B13	壬醛	蜡香、柑橘香、花香	3.1	Nd.	293.64	59.36	727.73
B14	反式-2-壬烯醛	清香、脂香	66	Nd.	0.88	Nd.	Nd.
B15	苯甲醛	苦杏仁、坚果香	350	0.04	0.40	0.13	8.49
B16	苯乙醛	芳香味、蜂蜜味	4 000	0.01	Nd.	Nd.	Nd.
B17	癸醛	柑橘香、脂香、花香	1	Nd.	26.20	Nd.	Nd.
B18	反式-2-癸烯醛	脂香、蘑菇气味	0.3	Nd.	584.62	Nd.	Nd.
B19	2,4-癸二烯醛	油炸、香菇气味	0.07	Nd.	318.24	Nd.	Nd.
B20	2-十一烯醛	柑橘香、脂香	44	Nd.	1.90	Nd.	Nd.
B21	糠醛	烤面包、杏仁味、甜味	400	1.12	Nd.	Nd.	Nd.
C1	丁二酮	黄油香	5 000	0.03	Nd.	Nd.	Nd.
C2	3-羟基-2-丁酮	奶油味	40	5.11	Nd.	Nd.	Nd.
C3	2-庚酮	香蕉、奶酪味	140	Nd.	0.49	Nd.	Nd.
C4	2-辛酮	木香、草香味	5	Nd.	5.6	Nd.	Nd.
C5	3-辛烯-2-酮	肉香	140	Nd.	0.44	Nd.	Nd.
C6	2-壬酮	油脂香、清香	5	Nd.	2.17	Nd.	Nd.
C7	苯乙酮	花香味、杏仁味	65	Nd.	Nd.	Nd.	2.50
C8	呋喃酮	焦糖味	4	36.69	Nd.	Nd.	Nd.
D1	乙酸	酸味	22 000	0.12	0.01	0.07	0.09
D2	丁酸	奶酪味、汗味	500	Nd.	0.1	Nd.	Nd.
D3	正戊酸	酸味、奶香、果香	3 000	Nd.	0.15	Nd.	Nd.
D4	正己酸	汗味	3 000	Nd.	0.45	Nd.	0.59
D5	庚酸	臭味	22	Nd.	2.69	Nd.	Nd.
D6	辛酸	奶酪味	5.1	Nd.	7.72	Nd.	Nd.
E1	2-丁醇	—	150	Nd.	Nd.	Nd.	7.96
E2	2,3-丁二醇	—	1 000 000	0.00	0.00	Nd.	0.00
E3	正戊醇	面包香、酒香、果香	4 000	Nd.	0.05	Nd.	Nd.
E4	正己醇	青香、果香	250	Nd.	0.95	Nd.	2.73
E5	庚醇	蘑菇味	100	Nd.	2.63	Nd.	Nd.
E6	辛醇	脂味	56	Nd.	2.66	Nd.	Nd.
E7	1-辛醇(异辛醇)	—	100	Nd.	2.82	Nd.	6.82
E8	苯甲醇	甜味、花香味	10 000	Nd.	0.01	Nd.	Nd.
E9	α -松油醇	水果味、薄荷味	330	Nd.	Nd.	0.09	Nd.
E10	糠醇	甜味、焦糖味	720	0.86	0.01	Nd.	Nd.
E11	5-甲糠醇	杏仁味、焦糖味	1 110	0.12	Nd.	Nd.	Nd.
F1	乙酸乙酯	果香、酒香	5	7.79	Nd.	Nd.	210.56
F2	正己酸乙酯	果香	1	Nd.	181.23	Nd.	1 052.8
F3	辛酸乙酯	酒香、果香	15	Nd.	3.75	Nd.	Nd.
G1	水芹烯	黑胡椒香、薄荷香	36	0.67	Nd.	Nd.	Nd.
G2	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯(γ -松油烯)	柑橘香、甜香	260	0.03	Nd.	0.51	0.45

(续表 5)

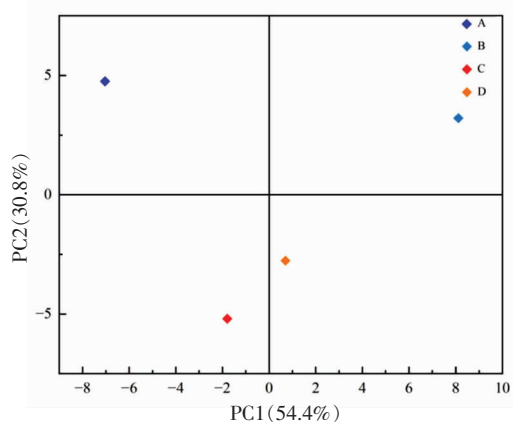
编号	物质	气味描述	风味阈/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OVA			
				SPO	HPO	SCEO	SBEO
G3	α -蒎烯	松树味	2.5	Nd.	Nd.	165.04	Nd.
G4	月桂烯	花香	44.5	Nd.	Nd.	20.12	Nd.
G5	β -蒎烯	松木香、树脂香	140	Nd.	Nd.	0.50	Nd.
G6	桉烯	草本香	0.98	Nd.	Nd.	319.83	109.73
G7	<i>d</i> -柠檬烯	柑橘香	200	Nd.	Nd.	54.04	3.76
G8	罗勒烯	甜香	34	Nd.	Nd.	3.41	Nd.
H1	乙基苯	青草味、坚果味	29	Nd.	0.97	Nd.	5.50
H2	茴香脑	茴香味、甘草味、药味	15	Nd.	Nd.	17.14	Nd.
I1	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	烟味、甜味、药味	3	13.30	Nd.	Nd.	Nd.
I2	4-烯丙基苯甲醚(草蒿脑)	甘草味、茴香味	6	Nd.	Nd.	Nd.	62.25

注:Nd. 表示未检出;-表示未查阅到相应化合物的感觉值。

2.6 油莎豆油关键香气成分主成分分析

主成分分析 (principal component analysis, PCA) 是利用降维的思想, 在信息损失较小的前提下将多指标变换成少指标的多元统计方法。为更好地理解不同制油工艺对油莎豆油风味构成的区别, 对表 5 中 73 种挥发性物质进行 PCA, 得分图和载荷图如图 5 和图 6 所示。从表 6 可知, 前两个主成分 PC1 和 PC2 累计方差贡献率达 85.19% (>85%), PC1 解释了 54.39% 的变化, PC2 解释了 30.80% 的变化, 可以较好地反映原始数据的绝大多数信息, 满足 PCA 要求。

由图 5 可以很明显区分不同制油工艺下油莎豆油样品。SCEO 和 SBEO 在得分图上距离较近, 离 SPO 和 HPO 较远, 说明 SCEO 和 SBEO 的关键



注:A:SPO;B:HPO;C:SCEO;D:SBEO。

图 5 油莎豆油样品主成分得分图

Fig.5 Principal component scores of tiger nut oil samples

表 6 主成分特征值和方差贡献率

Table 6 Principal component eigenvalues and variance contribution rates

主成分	特征值	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	39.70321	54.39	54.39
2	22.48537	30.80	85.19
3	10.81143	14.81	100.00

风味组分具有一定相似性, 而这两种萃取工艺与物理压榨工艺制取的油莎豆油的关键风味物质有显著区别, 且 SPO 和 HPO 之间距离较远, 说明热榨油和冷榨油之间风味差异显著。HPO 与 SCEO、SBEO 位于不同区域, 可能与 HPO 的酸价和过氧化值显著高于其它 3 个工艺制备的油有关。由图

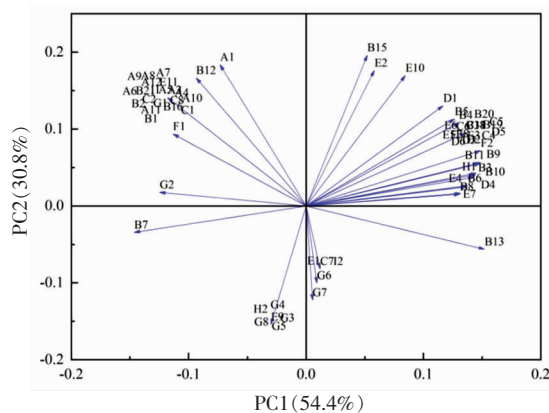


图 6 油莎豆油中挥发性成分的主成分载荷图

Fig.6 Principal component loading diagram of volatile components in tiger nut oil

6可知,壬醛、正己酸乙酯、反-2-辛烯醛、反,反-2,4-庚二烯醛、戊醛、乙基苯、反式-2-庚烯醛、反式-2-己烯醛、正己酸、正己醇等与PC1呈较强的正相关;己醛、 γ -松油烯等与PC1呈较强的负相关。苯甲醛、2-戊基呋喃、2,3-丁二醇、糠醇等与PC2呈较强的正相关;茴香脑、罗勒烯、 β -蒎烯、月桂烯、 α -蒎烯等与PC2呈较强的负相关。

结合表5可知,SPO的关键风味物质主要以醛类和杂环类物质为主,包括辛醛、2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪等;杂环类物质赋予了SPO焙烤风味、焦香和坚果风味;醛类物质则赋予了SPO香草、青草香;而3-羟基-2-丁酮、呋喃酮、乙酸乙酯增添了奶油味、焦糖味和果香味。HPO的关键风味物质主要以醛类、酯类为主,包括壬醛、正己酸乙酯、反,反-2,4-庚二烯醛、戊醛等,使得HPO多呈现清香、脂香、花香和木质香气。SCEO的关键风味物质主要是烯烃类物质,包括 α -蒎烯、月桂烯、罗勒烯,SCEO整体风味表现为松木香、树脂香、花香和甜香味,此外茴香脑为油脂增添了甘草味和药味。SBEO的关键风味物质同样以烯烃类物质为主,因此SBEO整体风味呈现出柑橘和草本香气,此外草蒿脑和苯乙酮还对油莎豆油的整体风味起到了重要修饰作用。

3 结论

采用HP、SP、SBE和SCE4种方法提取油莎豆油,研究发现SBE法出油率最高。对4种工艺得到的油脂理化指标进行分析,发现不同工艺提取的油莎豆油的色泽、酸价、过氧化值、水分存在显著差异($P<0.05$)。SCEO和SBEO色泽清亮透明,均具有较小的AV和POV;4种工艺制得的油水分含量均符合LS/T 3259-2018标准的规定。SCEO中多不饱和脂肪酸含量较其他3种工艺高出3.50%~5.54%;SBE工艺由于溶剂对脂质成分具有一定的选择性,检测出饱和脂肪酸含量最少、磷脂含量最高。2种压榨法制得的油莎豆油具有较高的生育酚含量;甾醇在SCEO中含量最多,为283.48 mg/100 g,其次是SBEO,为281.26 mg/100 g;经炒籽后螺旋压榨,酚类物质等脂质伴随物大量进入油脂中,显著提高SPO的氧化稳定性($P<0.05$);SPO的总酚含量最高为(16.65 mg GAE/

100g),且氧化诱导期时间最长(34.3 h);对于磷脂,其含量在SCEO中含量最低。通过HS-SPME-GC-MS联用对不同方法制取的油莎豆油挥发性成分进行分析,共检出162种挥发性物质;SPO中杂环类化合物相对含量最大,SBEO和HPO中醛类物质占比最大,SCEO中苯类化合物和烃类物质占比较大。这些成分具有不同的呈香属性,它们相互作用共同对油莎豆油的整体风味做出贡献。对挥发性物质进行OAV分析,在4种油莎豆油中最终筛选出16种、23种、8种和22种关键香气成分($OAV\geq 1$),己醛为共有关键呈香物质。经PCA发现4种油样的特征风味存在差异。采用SBE工艺制油效率高,油脂品质高,脱脂粕营养成分保留较好,且亚临界设备投资成本适中,在油莎豆油产业化制备中应用潜力最大。

参 考 文 献

- [1] ROSELLO -SOTO E, POOJARY MAHESHA M, BARBA FRANCISCO J, et al. Tiger nut and its by-products valorization: From extraction of oil and valuable compounds to development of new healthy products [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2018, 45(2): 306-312.
- [2] GUO T T, WAN C Y, HUANG F H, et al. Evaluation of quality properties and antioxidant activities of tiger nut (*Cyperus esculentus* L.) oil produced by mechanical expression or/with critical fluid extraction [J]. *Food Science and Technology*, 2021, 141(4): 1-7.
- [3] 郭婷婷, 万楚筠, 黄凤洪, 等. 亚临界流体萃取油脂及微量成分研究进展[J]. *中国油料作物学报*, 2020, 42(1): 154-160.
GUO T T, WAN C Y, HUANG F H, et al. Research progress of subcritical fluid extraction of oil and minor compounds [J]. *Chinese Journal of Oil Crop Sciences*, 2020, 42(1): 154-160.
- [4] 杨倩, 祁鲲, 王金顺, 等. 亚临界萃取牡丹籽油的工艺研究[J]. *中国油脂*, 2016, 41(5): 15-18.
YANG Q, QI K, WANG J S, et al. Subcritical extraction of peony seed oil [J]. *China Oils and Fats*, 2016, 41(5): 15-18.
- [5] GUO T T, WAN C, HUANG F H. Extraction of rapeseed cake oil using subcritical R134a/butane:

- Process optimization and quality evaluation[J]. Food Science & Nutrition, 2019, 7(11): 3570–3580.
- [6] 邓淑君, 郝琴, 万楚筠, 等. 微波预处理对油莎豆贮藏稳定性及其油脂脂质伴随物含量的影响[J]. 中国油脂, 2024, 49(2): 1–9, 41.
DENG S J, HAO Q, WAN C Y, et al. Effects of microwave pretreatment on storage stability of tiger nut and lipid concomitant content of its oil. China Oil and Fat, 2024, 49(2): 1–9, 41.
- [7] 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]. Agriculture and Food Chemistry, 2021, 69(32): 9043–9055.
- [8] 郭翔, 胡普信, 徐岩, 等. 黄酒挥发性风味物质的研究[J]. 酿酒科技, 2004(5): 79–81.
GUO X, HU P X, XU Y, et al. Research on the volatile flavoring substances in yellow rice wine[J]. Liquor-making Science & Technology, 2004(5): 79–81.
- [9] SUN D W, CAO C, LI B, et al. Antarctic krill lipid extracted by subcritical n-butane and comparison with supercritical CO₂ and conventional solvent extraction[J]. LWT–Food Science and Technology, 2018, 94(8): 1–7.
- [10] 王丽娟. 油脂制备过程对油脂色泽的影响及应对措施[J]. 中国油脂, 2004, 29(5): 29–30.
WANG L J. Influence of oil extraction process on oil color and countermeasures[J]. China Oils and Fats, 2004, 29(5): 29–30.
- [11] KANCHAN S, BALWINDER S, AMRITPAL K. Impact of microwave roasting on physicochemical properties, maillard reaction products, antioxidant activity and oxidative stability of nigella seed (*Nigella sativa* L.) oil[J]. Food Chemistry, 2022, 368(1): 130777.1–130777.10.
- [12] BOURRE J M, DUMONT O, DURAND G. Dose-effect of dietary oleic acid: Oleic acid is conditionally essential for some organs[J]. Animal, 2004, 44(4): 371–380.
- [13] PLAYER M E, KIM H J, LEE H O, et al. Stability of α -, γ - or δ -tocopherol during soybean oil oxidation[J]. J. Food Sci, 2006, 71(8): 456–460.
- [14] BRUSCATTO M H, ZAMBIAZI R C, SGANZERLA M, et al. Degradation of tocopherols in rice bran oil submitted to heating at different temperatures [J]. Journal of Chromatographic Science, 2009, 47(9): 762–765.
- [15] 赵思阳, 杨伞伞, 管文轲, 等. 不同加热条件对文冠果油脂脂肪酸和生育酚含量的影响[J]. 中国油脂, 2022, 47(10): 39–43.
ZHAO S Y, YANG S S, GUAN W K, et al. Effects of different heating conditions on the content of fatty acids and tocopherols of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. oil[J]. China Oils and Fats, 2022, 47(10): 39–43.
- [16] XU B, HAN J H, ZHOU S L, et al. Quality characteristics of wheat germ oil obtained by innovative subcritical butane experimental equipment[J]. Journal of Food Process Engineering, 2016, 39(1): 79–87.
- [17] FAHAD A J, MEHMET M Ö, KASHIF G, et al. The effect of microwave roasting on bioactive compounds, antioxidant activity and fatty acid composition of apricot kernel and oils[J]. Food Chemistry, 2018, 243(3): 414–419.
- [18] 万楚筠, 胡双喜, 李文林, 等. 超临界 CO₂ 萃取脱皮菜籽饼粕油脂的可行性[J]. 农业工程学报, 2014, 30(9): 272–276.
WAN C Y, HU S X, LI W L, et al. Feasibility of extraction of oil from dehulled rapeseed cake using supercritical CO₂[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(9): 272–276.
- [19] 孙德伟, 李波, 陈洪建, 等. 南极磷虾脂质的亚临界提取及磷脂分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(10): 1–4, 30.
SUN D W, LI B, CHEN H J, et al. Subcritical butane extraction of *Antarctic krill* lipid and phospholipids analysis[J]. China Oils and Fats, 2017, 42(10): 1–4, 30.
- [20] SHRESTHA K, MEULENAER B D, GEMECHU F G. A novel insight on the high oxidative stability of roasted mustard seed oil in relation to phospholipid, Maillard type reaction products, tocopherol and canolol contents[J]. Food Res Int, 2013, 54(1): 587–594.
- [21] 程琨雅, 杜冰, 付月, 等. 玉米油加热过程中挥发性物质形成机制[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(8): 27–33.
CHENG K Y, DU B, FU Y, et al. Forming mechanism of volatile compounds of corn oil during heat-

- ing[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(8): 27-33.
- [22] 喻晴, 王远兴. SPME-GC-MS 结合化学计量学方法分析 4 种植物油挥发性成分[J]. *南昌大学学报(理科版)*, 2019, 43(3): 231-240, 245.
- YU Q, WANG Y X. Analysis of volatile components in 4 vegetable oils by SPME-GC-MS combined with chemometrics [J]. *Journal of Nanchang University (Natural Science)*, 2019, 43(3): 231-240, 245.
- [23] FUJISAKI M, ENDO Y, FUJIMOTO K. Retardation of volatile aldehyde formation in the exhaust of frying oil by heating under low oxygen atmospheres[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2002, 79(9): 909-914.
- [24] 刘国琴, 方昭西, 李琪. 热榨与冷榨对亚麻油风味物质的影响及风味特征成分分析[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2015, 43(11): 1-7.
- LIU G Q, FANG Z X, LI Q. Effects of heat and cold pressing processes on flavor compounds of linseed oil and corresponding analysis of key aroma compounds[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2015, 43(11): 1-7.
- [25] 杜文斌, 王羽桐, 徐玉霞, 等. 羊脂肪关键香气成分分析[J]. *食品科学*, 2022, 43(8): 198-203.
- DU W B, WANG Y T, XU Y X, et al. Analysis of key aroma compounds in sheep tallow[J]. *Food Science*, 2022, 43(8): 198-203.
- [26] 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.
- LIU H, WANG J, XU J, et al. Review on volatile flavor components of oil-tea camellia seed oil[J]. *China Oils and Fats*, 2023, 48(1): 42-47.
- [27] 尹文婷, 师瑞, 马雪婷, 等. 葵花籽油挥发性风味物质研究进展[J]. *中国油脂*, 2021, 46(1): 42-47.
- YIN W T, SHI R, MA X T, et al. Review on volatile flavor components of sunflower seed oil[J]. *China Oils and Fats*, 2021, 46(1): 42-47.
- [28] 徐星. 植物油氧化过程中脂肪酸和挥发性成分变化的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2013.
- XU X. Research on the changes of fatty acids and volatile components during the oxidation of vegetable oils[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2013.
- [29] 于海燕, 姚文倩, 陈臣, 等. 内酯类化合物在食品中的风味贡献及形成机制[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(5): 337-349, 55.
- YU H Y, YAO W Q, CHEN C, et al. Flavor contribution and biosynthesis mechanism of lactone compounds in food [J]. *Modern Food Science & Technology*, 2022, 38(5): 337-349, 55.
- [30] SAGUY I S, DANA D. Integrated approach to deep fat frying: Engineering, nutrition, health and consumer aspects[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 56(2/3): 143-152.
- [31] 贾潇, 周琦, 杨旖旎. 3 种坚果油的挥发性成分提取及关键风味成分分析[J]. *中国油脂*, 2020, 45(7): 35-41.
- JIA X, ZHOU Q, YANG Y N. Extraction of volatile flavors of three kinds of nut oils and their key flavor compounds [J]. *China Oils and Fats*, 2020, 45(7): 35-41.
- [32] 王浩文, 王传明, 王红强, 等. 四川火锅底料加工过程中风味变化规律[J]. *中国调味品*, 2022, 47(11): 173-177.
- WANG H W, WANG C M, WANG H Q, et al. Change rules of flavor of Sichuan hotpot seasoning during processing [J]. *China Condiment*, 2022, 47(11): 173-177.
- [33] 辛明航, 曹旭, 滕旭, 等. HS-SPME-GC-MS 联用及电子鼻分析不同提取方法油莎豆油香气特征[J]. *食品科学*, 2022, 43(10): 281-288.
- XIN M H, CAO X, TENG X, et al. Headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose to analyze the aroma characteristics of cyperus esculentus oils obtained by different methods[J]. *Food Science*, 2022, 43(10): 281-288.
- [34] 王泽亮, 张敏, 邱道富, 等. 不同产地肉桂的挥发性成分差异分析[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(4): 201-207.
- WANG Z L, ZHANG M, QIU D F, et al. Difference analysis of volatile components in cinnamon from different producing areas[J]. *Modern Food Science & Technology*, 2022, 38(4): 201-207.
- [35] 李欢康, 杨佳玮, 刘文玉, 等. 不同工艺核桃油挥发性物质比对及关键香气成分表征[J]. *食品科学*, 2021, 42(16): 185-192.
- LI H K, YANG J W, LIU W Y, et al. Comparison of volatile components and characterization of

- key aroma components of walnut oil produced by different processes[J]. *Food Science*, 2021, 42(16): 185–192.
- [36] JIA X, ZHOU Q, WANG J Q, et al. Identification of key aroma - active compounds in sesame oil from microwaved seeds using E - nose and HS - SPME - GC×GC - TOF/MS[J]. *Food Biochemistry*, 2019, 43(10): 1–5.
- [37] 高夏洁, 高海燕, 赵镭, 等. SPME-GC-MS 结合 OAV 分析不同产区花椒炸花椒油的关键香气物质[J]. *食品科学*, 2022, 43(4): 208–214.
- GAO X J, GAO H Y, ZHAO L, et al. Analysis of key aroma components in fried zanthoxylum bungeanum oil from different production areas by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry combined with odor activity value[J]. *Food Science*, 2022, 43(4): 208–214.
- [38] 赵玉, 张玉环, 李建科, 等. GC-O 结合 OAV 鉴定陇南初榨橄榄油关键香气成分[J]. *食品科学*, 2022, 43(8): 184–189.
- ZHAO Y, ZHANG Y H, LI J K, et al. Identification of key aroma compounds in virgin olive oils from varieties grown in longnan by gas chromatography-olfactometry coupled with odor activity value[J]. *Food Science*, 2022, 43(8): 184–189.

Analysis of the Quality and Flavor of Tiger Nut Oil Produced by Different Oil Extraction Methods

Deng Shujun^{1,2,3}, Yang Guoyan², Liu Jiajie^{1,2,3}, Zheng Mingming^{1,3}, Wan Chuyun^{1,3*}

(¹Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062

²Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023)

³Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering Laboratory, Wuhan 430062)

Abstract Hydraulic pressing (HP), spiral pressing (SP), subcritical butane extraction (SBE), and supercritical CO₂ extraction (SCE) were used to extract oil from tiger nuts. The effects of four oil extraction methods on the oil yield, physicochemical indicators, and lipid concomitant content of tiger nut oil were systematically compared. The volatile components of the four types of oil were analyzed by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that different oil extraction methods significantly impacted tiger nut oil's oil yield and basic physicochemical indicators ($P < 0.05$). SBE had the highest oil yield (31.89%), and the lowest acid value (0.44 mg/g), peroxide value (0.03×10^{-1} g/100 g), and water content (0.06 g/100 g) were detected in SCE, SP, and SP oil samples, respectively; The color of tiger nut oil extracted by SCE and SBE were clearer and more transparent. The content of unsaturated fatty acid in SCE oil was 49.63 mg/g, which was significantly increased by 3.50%–5.54% ($P < 0.05$) compared with the other three methods. There were significant differences ($P < 0.05$) in the content of lipid concomitant and oxidative stability among four tiger nut oil samples ($P < 0.05$). The content of tocopherols (26.85 mg/100 g) and total phenols (16.65 mg GAE/100 g) in SP oil was the highest, the content of total sterols (283.48 mg/100 g) in SCE oil was the highest, and the content of phospholipids (1.05 mg/g) in SBE oil was the highest. SP oil exhibits strong oxidative stability, the oxidation induction period was 34.40 hours, which was 1.24 times, 8.27 times, and 6.70 times that of SBE oil, HP oil, and SCE oil, respectively. A total of 162 volatile compounds were detected in the four oil samples, mainly including heterocyclic compounds, acids, aldehydes, alcohols, ketones, esters, and hydrocarbons. The relative content of heterocyclic compounds in SP oil was the highest at 44.86%, and the relative content of aldehydes in HP oil and SBE oil was the highest at 50.18% and 26.03%, respectively, the maximum relative content of benzene compounds in SCE oil was 60.00%. According to OAV, key flavor compounds were identified for four oil samples, including 16 for SP oil, 23 for HP oil, 8 for SCE oil, and 22 for SBE oil. Among them, hexanal was the common component; PCA found differences in the characteristic flavors of four oil samples. The research results can provide a theoretical reference for the development of tiger nut oil products.

Keywords tiger nut oil; oil extraction methods; lipid concomitant; key flavor compounds