

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析辣椒油中的风味物质

季德胜¹, 郑桂青¹, 孙俊², 周惠芳², 游丽君¹

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 广州华宝香精香料有限公司, 广东广州 510730)

摘要: 不同条件煎制制备北京红辣椒油, 对其进行感官评价并结合顶空-固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术研究辣椒油的风味物质组成。结果表明: 不同煎制程度显著地影响辣椒油风味, 130 °C油温下煎制 10 min 的辣椒油(LJY-4)风味最佳。不同煎制程度显著地影响辣椒油所含风味化合物的种类和峰面积比, 尤其是酮类、呋喃类、萜烯类及烯醛类等化合物的峰面积比。LJY-4 除具有辣椒粉的特征风味化合物外, 还富含酮、呋喃等焦糖型风味化合物, 其中活性值(OAV)大于 20 的化合物有 9 种, 分别为 2,3-戊二酮、(E,E)-2,4-壬二烯醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、2-甲基丙醛、二甲基硫、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮(HDMF)、乙酸和 1-辛烯-3-醇, 它们为辣椒油贡献了焦甜香、酯香、麦芽香、果香和豆香等, 组成了辣椒油独特的风味品质。

关键词: 辣椒油; 顶空-固相微萃取; 气相色谱-质谱; 风味化合物; 香气活性值

文章篇号: 1673-9078(2017)6-276-284

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.6.041

Analysis of Flavor Compounds in Chili Oil by Head-space Solid-phase Micro-extraction Gas Chromatography Mass Spectrometry

Ji De-sheng¹, Zheng Gui-qing¹, Sun Jun², Zhou Hui-fang², You Li-jun¹

(1. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangzhou Huabao Flavor & Fragrances Co., Ltd, Guangzhou 510730, China)

Abstract: Beijing red chili oil was prepared using different frying conditions, and the flavor compounds in the chili oil were analyzed by sensory evaluation combined with head-space solid-phase micro-extraction and gas chromatography mass spectrometry. The results showed that the flavor of the chili oil was significantly affected by different frying conditions, and the optimal flavor was found in chili oil (LJY-4) fried at 130 °C for ten minutes. Different frying conditions significantly affected the types and peak-area ratios of the volatiles in the chili oil, such as ketones, furans, terpenes, and alkenyl aldehydes. In addition to the characteristic flavor compounds in chili powder, chili oil (LJY-4) was rich in caramelized flavor compounds such as ketones and furans. Among these, nine compounds, including 2,3-pentanedione, (E,E)-2, 4-nonadienal, 3-methyl-butanal, 2-methyl-butanal, 2-methyl-propanal, dimethyl sulfide, 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H) furanone, acetic acid, and 1-octen-3-ol, exhibited an odor-activity value >20. These compounds contributed caramel-like aroma, ester flavor, and malty, fruity, and bean-like flavors to the overall flavor of the chili oil and contributed to the unique aroma of the chili oil.

Key words: chili oil; head-space solid-phase micro-extraction (HS-SPME); gas chromatography mass spectrometry (GC-MS); flavor compounds; odor-activity value

辣椒油, 又被称为红油, 主要由植物油脂和干辣椒经煎制而成, 具有色泽红艳、香味浓郁和辣度适中特点, 在菜肴制作过程中可起到增色、增味及增辣的作用, 且具有通经活络、活血化瘀、驱风散寒、开胃健胃、补肝明目和温中下气等功效^[1], 因此受到人

收稿日期: 2016-09-21

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2014A030313242)

作者简介: 季德胜(1992-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向: 食品工程
通讯作者: 游丽君(1982-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品营养与健康

们广泛的喜爱。

目前, 部分辣椒油的加工和组成成分的研究已见报道。朱晓兰等^[2]采用溶液进样和顶空固相微萃取进样法, 并通过气相色谱质谱联用仪(GC-MS)分析鉴定出辣椒油含有 67 种风味物质; 董道顺等^[3]将蒙古托县红辣椒与湖南朝天椒混合(质量比为 6:4), 以菜籽油煎制出品质优良辣椒油, 色泽红亮、辣味醇厚、麻度适口、香辣扑鼻; 何小龙等^[4]研究表明辣椒油制作过程中色泽、黏度和酸价等品质发生明显变化。然而, 目前关于辣椒油中各化合物组成和含量对其风味的影

响鲜有报道。

顶空-固相微萃取 (Head space-solid-phase micro-extraction, HS-SPME) 和气相色谱-质谱 (Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用技术在食品领域中具有广泛的应用。目前, 关于辣椒挥发性物质采样方式主要有蒸汽蒸馏法、同时蒸馏萃取法、无溶剂固体注射器法^[5]和顶空固相微萃取法 (HS-SPME)^[6]。而利用 GC-MS 对辣椒油进行分析, 因植物油不易挥发且不利于设备保养, 直接进样会延迟质谱检测时间等问题, 所以本研究采用顶空固相微萃取法的采样方式对辣椒油的香气成分进行分析。

因此, 本研究首先通过改变煎制关键工艺制得不同的辣椒油样品, 采用感官评价的方法对其品质进行鉴定, 筛选出色泽红艳、香味浓郁、辣度适中的辣椒油; 其次, 以 HS-SPME-GC-MS 联用对辣椒油的风味化合物进行分析, 并对不同煎制程度的辣椒油进行主成分和聚类分析; 最后, 利用内标法对所得最优辣椒油的风味化合物进行半定量分析, 计算 OAV, 进一步确定辣椒油的关键香气化合物, 为辣椒油风味品质鉴定和改良提供理论和技术参考。

1 材料与方法

1.1 原料及试剂

北京红干辣椒购于青岛御隆鑫食品有限公司, 金龙鱼大豆油购于广州市黄埔区东兴粮油副食品批发市场, 挑选色泽红艳、无变质干辣椒, 在 40 °C 烘箱中烘

干至水分含量为 8%~10%, 破碎后过 40 目筛, 密闭干燥保存备用; 2-辛醇 (上海盈公生物技术有限公司); 其它化学试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

恒温干燥箱, 上海齐欣科学仪器有限公司; HH-S 数显恒温油浴锅, 常州国华电气有限公司; DK-8D 三孔恒温水浴锅, 上海齐欣科学仪器有限公司; 台式离心机 (5424R), 德国 Eppendorf 公司; 85-1 恒温磁力搅拌器, 常州澳华仪器有限公司; 6890-5975i 气相-质谱联用仪 (GC-MS), 美国 Agilent 公司; 固相微萃取器、20 mL 顶空样品瓶、萃取纤维头 (50/30 μm DVB/CAR/PDMS), 均购于美国 Supelco 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 辣椒油的制备

辣椒油的制备工艺流程如下:



操作要点: (1) 在辣椒煎制之前, 将大豆油加热至 250 °C, 自然降温至指定的煎制温度后, 再将辣椒粉倒入油中煎制。(2) 浸提之后须离心除去残渣。

本实验以煎制温度和时间是关键工艺变量, 制备不同煎制程度的辣椒油。其它条件: 油料质量比为 2:1, 60 °C 恒温水浴浸提 15 h。各样品制作工艺条件见表 1。

表 1 各辣椒油样品工艺条件

Table 1 Process conditions for chili oil samples

样品	LJY-1	LJY-2	LJY-3	LJY-4	LJY-5	LJY-6	LJY-7
煎制温度/°C	130	130	说明	130	140	150	170
煎制时间/min	4	6	说明	10	5	20	20

注: LJY-3 工艺表示大豆油由 250 °C 降至 90 °C, 倒入北京红辣椒粉, 再升温至油温到达 130 °C 后再煎制 10 min。

1.3.2 辣椒油风味感官品评

表 2 辣椒油感官评分标准

Table 2 Sensory evaluation criteria for chili oil

成品标准	优秀 (≥91 分)	良好 (81~90 分)	及格 (60~80 分)	不及格 (≤59)
色	色泽亮红, 光亮	色泽较亮红, 无杂色	色泽暗淡, 有糊斑	色泽暗红, 有杂色
香	辣香味浓郁, 香纯、无焦糊味	有辣香味, 无焦糊味	辣香味不纯, 夹杂焦糊味	辣香味不足, 或焦糊味过浓
味	辣味适中, 麻味适口	辣味较小或过大, 麻感不适	辣味太小或太大, 麻感不适	无辣味, 麻度过小

辣椒油风味感官品评参照董道顺等人^[3]的评价方法, 包括辣椒油的色、香和味进行综合评价。

1.3.3 风味化合物的分析

采用顶空-固相微萃取法对辣椒油中风味化合物进行萃取。将 2.0 g 北京红干辣椒粉或辣椒油样品以及

0.1 g 内标溶液 (10⁻⁴ g/g 的 2-辛醇大豆油溶液, 辣椒粉不加) 放入置有转子的顶空样品瓶中, 60 °C 水浴条件下平衡 10 min, 进而采用已经老化处理 30 min 的 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头进行萃取 30 min。进样后, 在 250 °C 下解析 2 min 进行 GC-MS 分析。

色谱柱: Agilent 1909N-136, 60 m×250 μm×0.25 μm; 载气: He, 恒定流速为 1 mL/min; 分流比 2:1; 进样口温度 250 °C; 升温程序: 40 °C 保持 3 min, 以 5 °C/min 升温速率升至 250 °C, 保持 20 min。

质谱部分: 接口部分 250 °C; EI 离子源, 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 °C; 四级杆温度 150 °C; 采集模式: 全扫描; 质量扫描范围: 35~400 u。

1.3.4 定性与半定量分析

通过 NIST11.L 和 Wiley7n.l 谱库检索和人工谱图解析, 分别对各峰进行鉴定。气相色谱峰面积归一化法计算出各挥发性成分的峰面积比。

采用内标法对化合物进行半定量。计算公式如下:

$$C_a = \frac{S_a}{S_n} C_n$$

式中, C_a : 化合物 a 在样品中的浓度, S_a : 化合物 a 的峰面积, S_n : 内标的峰面积, C_n : 内标在样品中的浓度, 为 5000 μg/kg。

2 结果与讨论

2.1 辣椒油感官分析

各辣椒油感官评分结果表明 LJY-4 香气最为浓郁, 且色泽红艳、辣度和麻度适中, 是本实验的最优辣椒油; LJY-3、LJY-5 感官品质良好, 辣椒香气比较浓郁, 但以焦香和甜香风味为主; LJY-1、LJY-2 有明显的生青味、涩味和过重的酸味, 且油炸风味不明显, 可知其煎制程度明显不足; LJY-6~LJY-7 则基本失去辣椒原有风味, 主要为焦甜香气, 其原因可能是辣椒中绝大部分风味物质已经失去, 即便保留了一小部分, 其风味也被主体风味所掩盖。

辣椒油的风味特性是由所含各种风味物质相互协调呈现, 而不是单由几种含量较高的风味化合物决定。虽然 LJY-1 和 LJY-2 保留了较多辣椒中原有的风味物质, 但却它们却具有了明显的生青味、涩味等不良风味, 又缺少了煎制食品特有的焦甜香等风味, 导致其整体风味不佳; 而 LJY-6~LJY-7 基本失去辣椒原有风味物质, 焦甜风味过于浓郁, 也影响了其整体风味。

2.2 辣椒油风味化合物分析

结合感官分析结果, 利用 GC-MS 技术对干辣椒粉及部分不同煎制程度的样品进行挥发性物质分析。干辣椒粉和最优辣椒油 LJY-4 的总离子流图如图 1 所示。

检测出辣椒和辣椒油中挥发性物质分别为 84 和

99 种。干辣椒粉的风味物质主要为烯、醇、炔、酯和酸类(表 3)。烯类物质阈值普遍偏低, 挥发性较酯类等热不稳定性成分低, 故烯类是干红辣椒最主要的风味物质。吡嗪类和醛类中的 3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、己醛等被认为是干辣椒的特征风味物质^[6]。

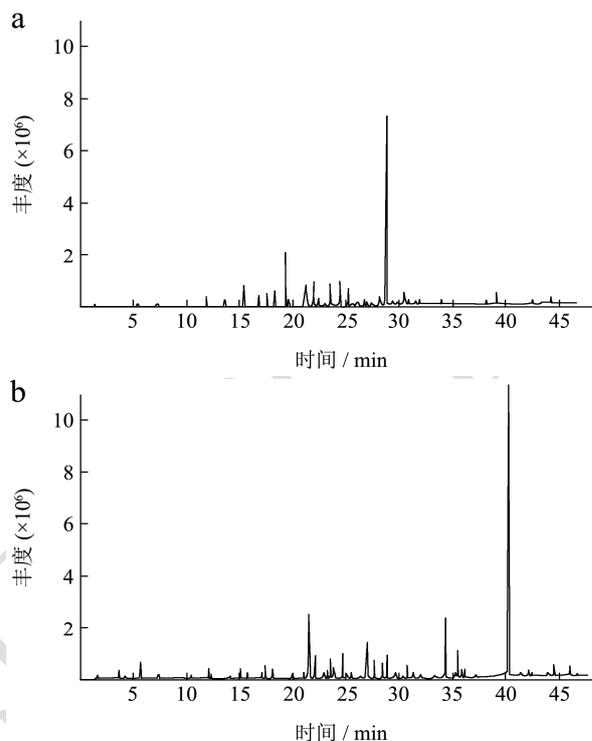


图 1 干辣椒粉 (a) 和最优辣椒油 LJY-4 (b) 的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of volatile compounds in chili powder (a) and LJY-4 (b)

辣椒油与干辣椒粉相比(图 2), 挥发性物质具有较大的差异。干辣椒粉中萜烯类峰面积比最高(42.18%), 其次为醇、炔类、酯类和酸类, 而最优辣椒油中酮类物质峰面积比最高(48.66%), 其萜烯类峰面积比仅为 2.36%, 醇、酯和炔类峰面积比也远低于干辣椒。挥发性化合物种类及其峰面积比的明显差异, 导致了辣椒油与干辣椒风味明显不同。

不同煎制程度辣椒油的挥发性成分组成(图 3), 由图可知不同煎制程度的辣椒油挥发性成分主要有酮、酸、醇、醛、萜烯、酯、吡咯(烷)、吡嗪类、烯醛、炔、吡啶及其他成分。不同煎制程度的辣椒油中酮类化合物均占比最高, 且随着煎制程度加深酮类化合物峰面积比先升高再降低, 可能是由于一定程度的煎制反应有利于酮类化合物的生成, 随着煎制程度加深致酮类化合物结构的破坏从而导致峰面积比降低。酸、萜烯类化合物随着煎制程度加深致其结构破坏峰面积比逐渐降低。烯醛类化合物在 LJY-4 中较其他辣椒油峰面积比最高。其中呋喃和酮类物质一般具有焦甜味, 是辣椒油重要的风味成分; 辣椒油中的部分萜

烯、酯（如二氢猕猴桃内酯）、吡嗪以及醛（如 3-甲基丁醛）是以植物油为介质从干辣椒中提取出的特征风味化合物，它们也是辣椒油重要的风味成分。虽然

萜烯、醛和吡嗪类物质在峰面积比上不占主体地位，但其阈值普遍较低，对辣椒油风味有重要影响。

表 3 干辣椒粉中挥发性物质组成

Table 3 Composition of volatile compounds in chili powder

化合物	烃	萜烯	吡嗪	醇	酮	醛	酸
峰面积比/%	7.90	42.18	3.78	18.47	6.29	1.76	6.03
化合物	酯	呋喃	酚	吡咯(烷)	其它	合计	
峰面积比/%	7.76	0.66	0.27	0.17	1.00	96.27	

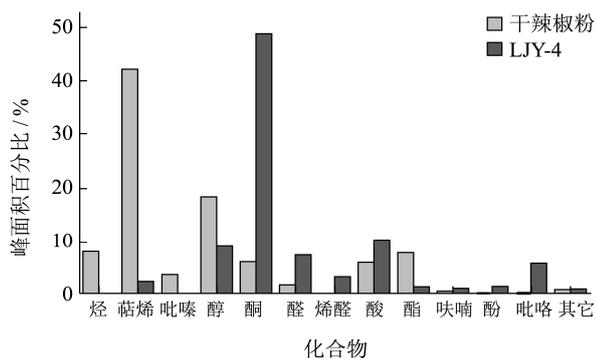


图 2 LJY-4 与干辣椒粉挥发性物质组成对比

Fig.2 Comparison of the composition of volatile compounds between chili powder and LJY-4

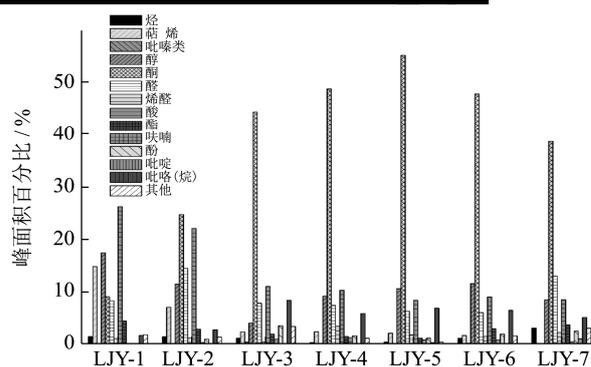


图 3 辣椒油中挥发性物质组成对比

Fig.3 Comparison of the composition of volatile compounds in chili oil

表 4 辣椒油挥发性物质 GC-MS 分析结果

Table 4 Volatile compounds determined by GC-MS in chili oil samples

编号	化合物	峰面积比/%						
		LJY-1	LJY-2	LJY-3	LJY-4	LJY-5	LJY-6	LJY-7
烃								
1	甲苯	0.64	-	-	-	-	-	0.20
2	邻/间/对二甲苯	0.79	0.61	1.10	0.32	0.40	0.67	2.86
3	P-伞花烃	-	0.33	-	-	-	-	-
4	1-甲氧基-2-甲基-丙烷	-	0.45	-	-	-	-	-
5	1,4-二甲氧基-2,6-二甲苯	-	-	-	-	-	0.41	-
	小计	1.43	1.39	1.10	0.32	0.40	1.08	3.06
萜烯								
6	10s,11s-Himachala-3(12),4-二烯	6.99	3.90	2.34	1.69	1.79	1.64	-
7	罗勒烯	1.33	0.72	-	0.39	0.22	-	-
8	β-榄香烯	-	-	-	0.09	0.06	-	-
9	β-蒎烯	0.39	-	-	-	-	-	-
10	α-蒎烯	0.64	-	-	-	-	-	-
11	月桂烯	0.56	0.25	-	-	-	-	-
12	(+)-柠檬烯	3.91	1.72	-	0.19	-	-	-
13	gamma-萜品烯	0.89	0.39	-	-	-	-	-
	小计	14.71	6.98	2.34	2.36	2.07	1.64	0
吡嗪类								
14	吡嗪	-	-	-	0.13	-	-	-

转下页

接上页

15	2-甲基吡嗪	-	-	-	-	0.09	-	-
16	2,3,5,6-四甲基吡嗪	-	-	0.38	-	-	0.20	-
	小计	0	0	0.38	0.13	0.09	0.20	0
醇								
17	乙醇	-	-	-	-	4.31	-	-
18	2,3-丁二醇	15.76	10.18	3.64	2.77	1.18	2.10	1.17
19	1-戊醇	0.38	0.34	-	-	-	-	-
20	2-甲硫基乙醇	-	-	-	-	-	3.84	1.81
21	苯甲醇	0.28	0.27	0.06	0.14	-	-	-
22	苯乙醇	0.91	0.56	-	0.18	-	-	-
23	1-辛烯-3-醇	-	-	-	0.29	-	-	-
24	糠醇	-	-	4.80	4.61	3.68	4.29	4.78
25	5-甲糠醇	-	-	0.74	1.12	1.35	1.22	0.62
	小计	17.33	11.35	3.97	9.11	10.52	11.45	8.38
酮								
26	丙酮	0.65	0.73	0.47	0.14	-	-	-
27	2,3-戊二酮	-	-	-	0.11	0.10	0.08	0.14
28	3-羟基-2-丁酮	0.62	-	-	0.18	0.11	-	-
29	羟基丙酮	-	-	-	0.94	0.62	1.13	1.77
30	4-环戊烯-1,3-二酮	-	-	1.45	0.61	0.59	0.99	1.70
31	1-辛烯-3-酮	0.50	0.44	-	-	-	-	-
32	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	0.61	0.52	-	-	-	-	-
33	N-甲基吡咯烷酮	0.88	1.17	3.98	1.33	1.59	3.45	3.25
34	2-吡咯烷酮	1.21	1.07	0.62	0.67	0.54	0.48	0.39
35	1-(吡咯烷-1-基)-2-丙酮	-	-	0.22	-	-	0.30	0.87
36	甲基环戊烯醇酮	-	-	0.48	0.29	0.32	0.51	0.45
37	beta-紫罗酮	0.39	0.34	-	0.18	0.18	-	-
38	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)咪喃酮 (HDMF)	-	0.64	1.38	2.11	2.62	2.46	2.34
39	2-甲基二氢-3(2H)-咪喃酮	-	-	0.13	-	-	0.10	0.25
40	2,4-二羟基-2,5-二甲基-3(2H)-咪喃酮	-	-	-	1.72	0.39	1.00	-
41	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)吡喃 -4-酮 (DDMP)	4.15	17.95	31.82	37.45	44.21	34.46	23.90
42	3,5-二羟基-2-甲基-4(H)吡喃-4-酮	-	1.86	3.75	2.93	3.79	2.74	3.49
	小计	9.01	24.72	44.30	48.66	55.06	47.70	38.55
醛								
43	2-甲基丙醛	-	0.54	0.28	0.65	0.52	0.29	0.13
44	2-甲基丁醛	0.41	0.92	0.45	0.90	0.76	0.35	0.14
45	3-甲基丁醛	0.76	1.66	0.50	1.08	0.85	0.36	0.11
46	正己醛	0.91	0.99	0.14	0.28	0.14	-	-
47	壬醛	0.67	0.47	0.27	0.43	0.31	0.13	0.13
48	苯甲醛	-	-	-	0.60	0.45	-	-
49	苯乙醛	3.01	5.99	-	-	-	-	-

转下页

接上页

50	4-异丙基苯甲醛	1.16	0.64	-	0.17	0.14	-	0.14
51	beta-环柠檬醛	0.36	0.35	-	-	-	-	-
52	N-甲基-2-吡咯甲醛	-	-	0.57	0.40	0.34	0.43	0.67
53	糠醛	0.97	2.13	3.19	1.79	1.56	2.34	4.50
54	5-羟甲基糠醛	-	0.68	1.35	0.56	0.64	1.13	3.52
55	5-甲基呋喃醛	-	-	1.00	0.48	0.52	0.96	3.56
	小计	8.25	14.37	7.75	7.34	6.23	5.99	12.90
烯醛								
56	(E)-2-辛烯醛	-	-	-	0.41	-	-	-
57	(E,E)-2,4-壬二烯醛	-	-	-	0.42	-	-	-
58	(E)-2-庚烯醛	0.64	0.72	0.07	0.73	0.50	0.16	0.12
59	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.43	0.45	0.32	0.52	0.36	0.34	0.39
60	(E,E)-2,4-癸二烯醛	-	-	-	1.07	0.89	0.97	1.70
61	2-甲基-3-(2-噻吩基)-2-丙烯醛	-	-	-	0.25	-	-	-
	小计	1.07	1.17	0.39	3.40	1.75	1.47	2.21
酸								
62	乙酸	19.69	17.40	9.93	9.28	7.04	8.70	7.83
63	巴豆酸	-	0.50	0.61	0.41	0.33	-	-
64	己酸	1.54	1.16	0.38	0.53	0.31	-	-
65	丙酸	2.96	1.63	-	-	-	-	-
66	丁酸	0.65	0.43	-	-	-	-	-
67	2-甲基丁酸	1.38	1.00	-	-	-	-	-
68	辛酸	-	-	-	-	0.63	0.23	0.25
69	3-噻吩硼酸	-	-	-	-	-	-	0.33
	小计	26.22	22.12	10.92	10.22	8.31	8.93	8.41
酯								
70	gamma-丁内酯	0.46	0.34	0.47	0.53	0.48	0.48	0.62
71	二氢猕猴桃内酯	1.00	0.55	0.16	0.30	0.25	0.16	-
72	2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯	0.74	0.43	-	-	-	-	1.58
73	水杨酸甲酯	-	-	0.18	-	-	0.22	-
74	乙酸芳樟酯	-	-	-	0.17	-	-	-
75	三醋精	2.17	1.52	0.35	0.47	0.40	0.50	0.49
76	乙酸乙酯	-	-	0.77	-	-	1.55	0.96
	小计	4.37	2.84	1.93	1.47	1.13	2.91	3.65
呋喃								
77	2-正戊基呋喃	-	-	0.12	0.66	0.20	-	-
78	2-乙酰基呋喃	-	0.33	0.83	0.58	0.61	0.82	0.45
	小计	0.00	0.33	0.95	1.24	0.81	0.82	0.45
酚								
79	麦芽酚	-	0.36	2.51	0.47	0.65	1.12	1.59
80	乙基麦芽酚	-	0.59	-	0.81	0.22	-	-
81	2,3,5-三甲基苯酚	-	-	0.27	-	-	-	-

转下页

接上页

82	4-乙烯基愈创木酚	-	-	0.72	0.31	0.25	0.81	0.88
	小计	0	0.95	3.50	1.59	1.12	1.93	2.47
吡啶								
83	2-乙酰基吡啶	-	-	-	-	0.10	-	-
84	3-羟基吡啶	-	-	-	-	-	-	0.76
85	1-乙酰基-1,4-二氢吡啶	-	-	-	-	0.16	-	0.23
	小计	0	0	0	0	0.26	0	0.99
吡咯(烷)								
86	1-甲酰吡咯烷	0.53	0.33	0.91	-	0.95	2.07	1.49
87	1-乙酰基吡咯烷	0.58	0.47	0.43	0.37	0.35	0.44	0.54
88	2-乙酰基吡咯	0.55	1.64	6.05	4.76	5.16	3.46	1.55
89	2-甲酰基吡咯	-	0.27	0.36	0.29	-	-	0.81
	小计	1.66	2.71	8.32	5.82	6.80	6.40	5.06
其它								
90	丙烯酰胺	-	-	-	0.10	-	0.15	-
91	邻茴香胺	-	-	-	-	-	0.19	-
92	二甲基硫	0.29	0.45	-	0.11	-	-	-
93	二甲基亚砷	0.91	0.87	-	0.29	0.15	-	-
94	2-羟乙基甲基亚砷	-	-	-	-	-	-	0.29
95	2-氟茴香硫醚	0.58	-	-	-	-	-	-
96	4,6-二羟基嘧啶	-	-	0.42	-	-	-	-
97	n(2)-dimethylguanine	-	-	2.20	-	-	-	-
98	2-甲基-1,3,4-噁二唑	-	-	-	-	-	-	0.62
99	2-呋喃甲酰肼	-	-	-	-	-	-	1.22
	小计	1.78	1.32	3.34	1.10	0.40	1.56	3.01
	总计	85.83	90.25	93.17	91.76	94.36	90.43	87.59

注：“-”表示未检出。

2.3 辣椒油主成分聚类分析

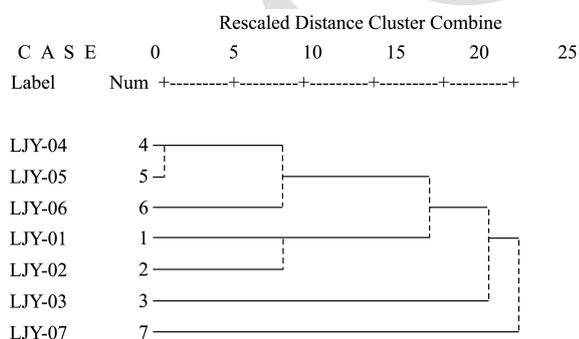


图4 不同煎制程度辣椒油的聚类分析

Fig.4 Cluster analysis of samples exhibiting different degrees of frying

注：图中 LJY-01 即 LJY-1，其它编号类推。

对 LJY-1 等 7 个煎制程度不同的样品进行聚类分析(图4)。聚类分析将辣椒油样品分为 5 类，第一类为 LJY-4 和 LJY-5，第二类为 LJY-3，第三类为 LJY-6，

第四类为 LJY-1 和 LJY-2，第五类为 LJY-7。结果表明不同煎制程度的辣椒油样品所含风味化合物的种类和峰面积比有明显差异。

由图 4，辣椒油 LJY-4 和 LJY-5 所含风味化合物最为接近，但考虑到 LJY-4 的煎制程度比 LJY-5 低，因此 LJY-4 品质是优于 LJY-5 的，这与感官分析结果是一致的。辣椒油 LJY-3 煎制程度偏高，尽管煎制温度不高但煎制时间较长，导致绝大部分干辣椒原有风味物质失去同时生成大量焦甜型物质。辣椒油 LJY-6 与 LJY-4, LJY-5 较为接近，结合其煎制工艺，可见 LJY-6 煎制程度偏高，失去绝大部分干辣椒原有风味物质的同时生成大量焦甜型物质。LJY-1 和 LJY-2 被归为一类，其感官评分也是较为接近的，两者的共同点是酸和萜烯类化合物峰面积比明显高于其它样品，尤其是酸类物质峰面积比超过 20%，其焦甜型的化合物峰面积比则明显低于其它样品。LJY-7 则自成一类，其风味物质组成与其它样品大为不同，这是由于其煎

制温度过高,煎制时间过长,使其基本失去辣椒原有风味物质,产生大量焦甜型物质,这也导致其风味相对单一,几乎失去辣椒特有的风味。

2.4 辣椒油风味化合物的半定量分析

香气活性值(Odor activity value, OAV)是指化合物的浓度与其香气阈值的比值,它是衡量化合物对

香气贡献大小的重要指标。通常 OAV 大于 1 表明其对整体气味有贡献, OAV 越大表明该化合物贡献越大。Poehlmann 等^[13]采用化合物在葵花油中的香气阈值计算 OAV,进而衡量香气成分在南瓜籽油中的香气贡献,本文参照此法,计算 OAV 并衡量辣椒油中风味物质对整体香气的贡献大小。

表5 辣椒油中风味化合物浓度及其 OAV 值

Table 5 Concentrations and OAVs of the flavor compounds in chili oil

编号	化合物	峰面积比/%	绝对含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	香气阈值 a/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV	香气特征
1	2,3-戊二酮	0.11	329.90	0.3 ^[7]	1100	奶油香, 焦甜香
2	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.42	1283.29	1.5 ^[7]	856	酯香, 花香
3	3-甲基丁醛	1.08	3268.77	5.4 ^[7]	605	麦芽香, 水果香
4	2-正戊基呋喃	0.66	1985.47	-	-	豆香, 果香, 泥土香
5	2-甲基丁醛	0.90	2708.84	10 ^[8]	271	可可香, 果香
6	二甲基硫	0.11	323.85	1.2 ^[9]	270	刺激味, 硫磺味
7	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮 (HDMF)	2.11	6395.28	25 ^[10]	256	焦甜香, 略有水果味
8	乙酸	9.28	28072.03	124 ^[10]	226	酸香
9	2-甲基丙醛	0.65	1961.26	15 ^[7]	131	麦芽香
10	beta-紫罗酮	0.18	535.71	-	-	紫罗兰香
11	(+)-柠檬烯	0.19	562.95	-	-	柠檬香, 柑橘香, 甜香
12	1-辛烯-3-醇	0.29	874.70	34 ^[9]	26	蘑菇味
13	4-乙基愈创木酚	0.31	950.36	50 ^[11]	19	烟熏味
14	(E,E)-2,4-癸二烯醛	1.07	3229.42	180 ^[12]	18	鸡香, 脂肪香, 土豆香
15	2-乙酰基吡咯	4.76	14391.65	1000 ^[13]	14	甘草味, 核桃味, 面包香
16	甲基环戊烯醇酮	0.29	886.80	-	-	焦甜香
17	正己醛	0.28	844.43	296 ^[7]	3	青香, 果香, 木香
18	糠醇	4.61	13958.84	-	-	焦甜香, 咖啡香
19	苯乙醇	0.18	541.77	211 ^[7]	3	玫瑰香, 面包香
20	糠醛	1.79	5429.78	-	-	焦甜香, 木香, 面包香
21	麦芽酚	0.47	1407.38	1000 ^[13]	1	甜香, 果香, 焦糖香
22	壬醛	0.43	1301.45	1000 ^[13]	1	脂肪味, 柑橘香, 花香
23	2-甲酰基吡咯	0.29	889.83	5000 ^[13]	<1	坚果香
24	丙酮	0.14	423.73	-	-	微有芳香气味

注: ^a表示化合物在葵花油中的香气阈值; -表示未查阅到化合物在葵花油中的阈值。

由表 5, OAV 值大于 20 的化合物有 9 种, 其中 2,3-戊二酮 (OAV=1100), (E,E)-2,4-壬二烯醛 (OAV=856) 和 3-甲基丁醛 (OAV=605) 香气活性值最高, 它们为辣椒油贡献了强烈的焦甜香、酯香、花香和麦芽香味。2-甲基丁醛 (OAV=271), 2-甲基丙醛 (OAV=131) 与 3-甲基丁醛类似, 均来自干辣椒的特征风味化合物, 为辣椒油贡献了麦芽香、可可香和果香, 它们也是辣椒油的关键风味物质。

2-正戊基呋喃具有豆香、果香、泥土香味; HDMF

(OAV=256) 是典型的焦甜型化合物, 产生于煎制过程发生的美拉德等反应, 为辣椒油提供了煎制食品特有风味; 乙酸 (OAV=226) 为辣椒油提供酸香; beta-紫罗酮、(+)-柠檬烯和 1-辛烯-3-醇 (OAV=26) 虽然在辣椒油中浓度很低, 其对辣椒油整体香气的贡献却是可观的, 它们贡献了特有的紫罗兰香、柠檬香、柑橘香和蘑菇味香气。4-乙基愈创木酚 (OAV=19)、(E,E)-2,4-癸二烯醛 (OAV=18) 和 2-乙酰基吡咯 (OAV=14) 对辣椒油整体香气也有较大贡献, 为辣

椒油贡献烟熏味、脂肪香、土豆香、甘草香和面包香风味。而糠醛、糠醇和麦芽酚等, 虽然其在辣椒油中的峰面积比相对较高, 但由于其香气阈值较高, 对辣椒油整体风味的影响并不大。

另外, DDMP 是辣椒油中峰面积比最高的化合物, 乙酸芳樟酯、 γ -丁内酯和罗勒烯均具有明显的特征香气, 但未在文献中查阅到它们的香气阈值, 推测它们也是辣椒油的关键风味物质。

3 结论

不同条件煎制系列北京红辣椒油, 130 °C油温下煎制 10 min 的辣椒油 (LJY-4) 风味最佳。不同煎制程度能显著影响辣椒油所含风味化合物的种类和峰面积比, 尤其是酮类、呋喃类、萜烯类及烯醛类。LJY-4 风味化合物中, OAV 大于 20 的化合物是 2,3-戊二酮、(E,E)-2,4-壬二烯醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、二甲基硫、HDMF、乙酸、2-甲基丙醛和 1-辛烯-3-醇, 它们是辣椒油的关键风味化合物, 组成了辣椒油的焦甜香、酯香、麦芽香、果香、豆香等为一体的独特风味。

参考文献

- [1] 李昌文. 辣椒油的加工工艺研究[J]. 中国调味品, 2007, 11:53-54
LI Chang-wen. Study on the technology of pepper's product mixed edible oil [J]. China Condiment, 2007, 11: 53-54
- [2] 朱晓兰, 刘百战, 宗若雯, 等. 辣椒油化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 分析测试学报, 2003, 22(1):67-70
ZHU Xiao-lan, LIU Bai-zhan, ZONG Ruo-wen, et al. Analysis of chemical constituents of capsicol by GC-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2003, 22(1): 67-70
- [3] 董道顺, 谷绒. 辣椒油制作最佳工艺条件研究[J]. 农产品加工(学刊), 2014, 11:40-42,45
DONG Dao-shun, GU Rong. Best technological conditions of chilli oil [J]. Farm Products Processing, 2014, 11: 40-42, 45
- [4] 何小龙, 周晓燕, 李辉, 等. 辣椒油制作过程中的品质变化研究[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(11):91-93
HE Xiao-long, ZHOU Xiao-yan, LI Hui, et al. Study on different varieties pepper effect on quality of chili oil [J]. Food Research and Development, 2014, 35(11): 91-93
- [5] Ko A, Musfiqur Rahman M, Abd El-Aty A M, et al. Identification of volatile organic compounds generated from healthy and infected powdered chili using solvent-free solid injection coupled with GC/MS: Application to adulteration [J]. Food Chemistry, 2014, 156(3): 326-332
- [6] Garruti D S, Pinto N O F, Alves V C C, et al. Volatile profile and sensory quality of new varieties of *Capsicum chinense* pepper [J]. Food Science and Technology, 2013, 33(1): 102-108
- [7] 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): 2933-2942
- [8] Wagner R K, Grosch W. Key odorants of french fries [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998, 75(10): 1385-1392
- [9] Kubícková J, Grosch W. Quantification of potent odorants in camembert cheese and calculation of their odour activity values [J]. International Dairy Journal, 1998, 8(1): 17-23
- [10] Frauendorfer F, Schieberle P. Identification of the key aroma compounds in cocoa powder based on molecular sensory correlations [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(15): 5521-5529
- [11] Scheidig C, Czerny M, Schieberle P. Changes in key odorants of raw coffee beans during storage under defined conditions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(14): 5768-5775
- [12] Reiners J, Grosch W. Odorants of virgin olive oils with different flavor profiles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(7): 2754-2763
- [13] 刘建彬, 刘梦妮, 何聪聪, 等. 应用 AEDA 结合 OAV 值计算鉴定可可液中关键气味活性化合物[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(9):180-184
LIU Jian-bin, LIU Meng-ya, HE Cong-cong, et al. Identification of key aroma-active compound in coco mass by AEDA and OAV calculation [J]. Food and Fermentation Industries, 2013, 39(9): 180-184