

混合原料制取花椒油工艺优化及挥发成分分析

王立艳¹, 陈吉江^{1,2}, 安骏², 郭佳²

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中粮营养健康研究院, 北京 102209)

摘要: 以保鲜青花椒和干红花椒混合原料制取花椒油, 采用顶空固相微萃取(HS-SPME)装置取样, 用气相色谱-质谱法(GC-MS)对挥发性风味成分进行分析鉴定。结果表明: 以麻味素含量测定和香气感官评价为依据, 通过工艺优化确定料液质量比 1:3、混合花椒质量配比 8:2、油浸温度 110 °C、油浸时间 15 min, 花椒油中麻味素含量达到 3.8~4.2 mg/g, 感官评价综合得分为 92。共鉴定出花椒油中挥发性风味物质 43 种, 主要成分为芳樟醇和柠檬烯, 其中芳樟醇 46.50%, 柠檬烯 21.45%。

关键词: 花椒油; 挥发性风味物质; 气相色谱-质谱; 顶空固相微萃取

中图分类号: TS 225.1; TQ 646 文章编号: 1673-1689(2019)08-0018-06 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.08.003

Process Optimization and Analysis of Volatile Compounds in Zanthoxylum Oil from Mixed Materials

WANG Liyan¹, CHEN Jijiang^{1,2}, AN Jun², GUO Jia²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. COFCO Nutrition and Health Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract: Zanthoxylum oil was produced by retain green freshness zanthoxylum and red dry zanthoxylum in optimized process, and the volatile flavor compounds in oil were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The oil samples were extracted by headspace solid-phase microextraction(HS-SPME) method. The optimal operation process was evaluated based on the content of sanshool and aromatic sensory evaluation. The results showed that the optimal process was solid-liquid ration 1:3, raw materials ration 8:2, temperature 110 °C and immersion time 15 min, thus the content of sanshool was 3.8—4.2 mg/g and the aromatic value was 92. About 43 components separated from the extraction have been identified, and the results showed that main volatile flavor compounds were Linalool and D-Limonene, and the content of linalool was 46.50%, while the content of D-Limonene was 21.45%.

Keywords: zanthoxylum oil, volatile flavor compounds, gas chromatography-mass spectrometry, headspace solid phase microextraction

收稿日期: 2017-04-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(31471699)。

作者简介: 王立艳(1976—), 女, 博士, 副教授, 主要从事精细化工、环境化工及食品化学研究。E-mail: wly1103@163.com

引用本文: 王立艳, 陈吉江, 安骏, 等. 混合原料制取花椒油工艺优化及挥发成分分析[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(08): 18-23.

花椒油是从花椒中提取呈香呈味物质于食用植物油中具有麻味和香味的调味油,其味道鲜美,醇麻可口,具有除腥去膻、增香调味的功效,是烹制各类菜肴的调味佳品^[1-2]。市售花椒油分为青花椒油和红花椒油,两种花椒油各有优缺点,青花椒油具有浓郁的清香气,麻味淡;而红花椒油具有浓郁的花椒麻味,无清香气。因此,本研究采用保鲜青花椒和干红花椒配比制取花椒油,并通过工艺优化确定最优制取工艺,可完整地保留两者的特性,其品质(包括香气、色泽和麻度)优于市售单一品种花椒油产品,同时配方成本低 15% 左右。

为了从定性和定量两个方面分析花椒油的品质,本研究采用顶空固相微萃取技术(HS-SPME)与气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对花椒油的挥发性风味成分及麻味素质量分数进行分析^[3-5]。研究表明,不同地区和品种的花椒制取的花椒油品质各不相同,也与料液比、油浸温度等加工工艺条件密切相关^[6],尤其是花椒油中挥发性成分的主要化学成分种类和含量有很大差异^[7-9],而这也是决定花椒油品质高低的关键因素。因此,本文采用保鲜青花椒和干红花椒复合原料制取花椒油,研究各种工艺条件对花椒油品质的影响,并对品质优选的花椒油进行挥发性成分鉴定与分析,为建立花椒油挥发性风味成分图谱数据库及行业标准化提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

干红花椒:陕西韩城大红袍,经高速粉碎机粉碎后过 20 目筛。保鲜青花椒:重庆江津九叶青,重庆骄王农业开发有限公司提供,室温解冻呈松散状,粉碎后过 20 目筛。一级菜籽油:中粮福临门食品营销有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油浸法制取花椒油 工艺流程为



称取一定比例粉碎的保鲜青花椒和干红花椒倒入预热至 100~140 ℃ 左右的一级菜籽油锅中, 20~40 r/min 下恒温搅拌 5~20 min; 用孔径为 300 目的双层过滤网滤出花椒油, 静置 10 d 以上进行沉降澄清; 再采用板框压滤机除去油中细小杂质; 之后

检测、灌装。

1.2.2 麻味物质含量测定 花椒油中麻味素(酰胺类物质)质量分数的测定按 DB51/T493 中规定执行。花椒油质量标准参考 GB 2716《食用植物油卫生标准》,其中麻味素质量分数 ≥ 2.5 mg/g。目前市售品牌花椒油中麻味素质量分数在 1.5~2.2 mg/g 之间,质量分数越高则花椒麻味越强。

1.2.3 感官评价方法 根据花椒油麻度、香气、色泽和透明度 4 个指标进行感官评价^[10-12],评价标准将花椒油分 4 个等级:1) 有刺激性很强的麻味,清香气纯正、浓郁,麻味浓厚、无异味,较深的青绿色,清澈透明无杂质,赋值 90~100;2) 有较明显的麻味,清香气纯正,麻味一般,无异味,明显的青绿色,透明度一般,无明显杂质,赋值 80~90;3) 麻味不太明显,清香气及麻味较淡,青绿色或黄绿色,颜色偏淡,有少量悬浮物或沉淀,透明度较差,赋值 60~80;4) 无麻味,无明显的花椒清香气及麻味,无青绿色或黄绿色,基本同一级菜籽油,有大量悬浮物或沉淀,透明度差,赋值 <60 。

色泽指标用 25.4 mm 罗维朋比色槽进行比对。

香气感官评价方法:将 10 g 鲜花椒油倒入 50 mL 烧杯中,在水浴上加热到 50 ℃ 左右,用玻璃棒搅拌后,请 15 位品评员嗅闻其香气。

麻度品尝测试:土豆去皮,切成 250 g 土豆丝加 10 g 花椒油搅拌均匀,闻气味、品尝和检测麻度。

以上 4 个指标依据表 1 的权重得分即为花椒油的香气感官综合评价值。

表 1 感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation criteria

项目	评价方法	权重/%
花椒油麻度	检测与品尝测试相结合	40
香气	清香程度	30
色泽	比色测定与感官测试结合	20
透明度	目视	10

1.2.4 GC-MS 检测条件 HS-SPME 条件:取 6 g 花椒油倒入 15 mL 玻璃瓶中,旋紧盖子后放在 80 ℃ 恒温水浴锅中平衡 20 min 后,将 SPME 针管穿过样品瓶垫,用已活化好的 SPME 纤维头(270 ℃ 活化 30 min)顶空萃取 40 min,缩回纤维头,抽出针头;待气相色谱仪处于准备状态后,将 SPME 针管迅速穿过进样口硅胶隔垫,伸出纤维头,240 ℃ 解吸 4 min,进行 GC-MS 分析。

GC 条件:色谱柱 DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μ m);柱温 50 $^{\circ}$ C,以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C 保持 1 min;载气:氦气,流量 0.9 mL/min,不分流进样;进样口温度:250 $^{\circ}$ C。

MS 条件:连接质谱接口温度 240 $^{\circ}$ C;离子源为 EI 源;离子源温度 230 $^{\circ}$ C;四极杆温度 150 $^{\circ}$ C。

1.3 仪器与设备

手动固相微萃取装置,SPME Fiber Assembly 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取头:美国 Supelco 公司;7890B/5977A 气相色谱-质谱联用仪:美国安捷伦公司;HHS 型电热恒温水浴锅:上海博迅实业有限公司;WFZ-UV-2000 紫外可见分光光度计:上海尤尼柯仪器有限公司;万能粉碎机:昆明铁申商贸有限公司;300 目滤布:浙江天台耐斯过滤材料有限公司。

2 结果与分析

2.1 料液比对花椒油品质的影响

料液比指粉碎花椒与一级菜籽油质量之比,不仅对油浸制取花椒油的麻度和香气影响大,同时也是决定成本的直接因素。

实验料液比分别为 1:1、1:2、1:3、1:4 和 1:5,粉碎的保鲜青花椒和干红花椒以质量比 7:3 添加,油浸温度 110 $^{\circ}$ C,油浸时间 15 min。在此工艺条件下,制取花椒油的麻度检测和香气评价如图 1 所示。当然花椒用量越大,花椒油中麻味物质含量越高,然而花椒用量越多则成本越高,同时清香气稍差,当料液比为 1:3 时香气感官综合评价得分最高为 86,而此后随着菜籽油的用量增加则麻味素含量迅速降低,香气综合评价值也明显下降。综合麻味物质含量及香气感官评价两方面因素,料液比为 1:3 时,制取的花椒油在保证较好的清香、麻香风味同时具有良好的成本构成。

2.2 花椒比对花椒油品质的影响

实验粉碎保鲜青花椒与粉碎干红花椒质量配比分别为 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6,料液比为 1:3,油浸温度 110 $^{\circ}$ C,油浸时间 15 min,在此工艺条件下制取的花椒油检测麻味物质质量分数及香气感官评价,结果如图 2 所示。

结果表明随着干红花椒用量增加,花椒油中麻味物质质量分数增加明显,麻味越强,但青花椒特有的清香气减弱;综合两方面因素,保鲜青花椒与

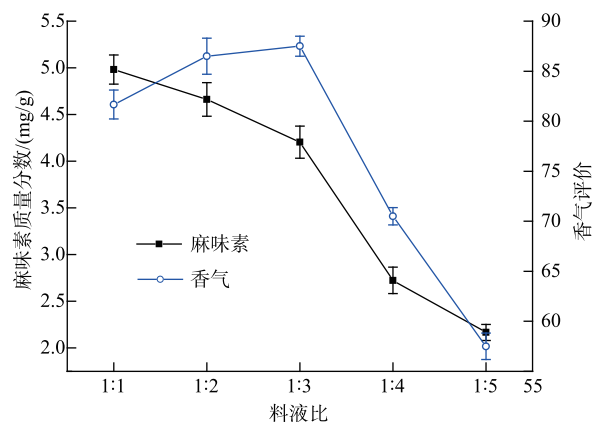


图 1 料液比对花椒油品质的影响

Fig. 1 Effect of solid-liquid ratio on quality of zanthoxylum oil

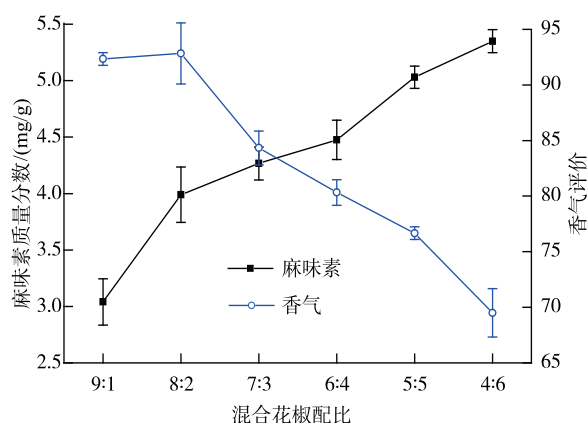


图 2 花椒比对花椒油品质的影响

Fig. 2 Effect of raw materials ratio on quality of zanthoxylum oil

干红花椒的质量比为 8:2 时,花椒油麻味物质质量分数已达 4.0 mg/g 左右,此时香气评价为 92,同时具有配方成本相对较低的优点,因为干红花椒用量越多配方成本越高,韩城大红袍花椒市价 120 元/kg,重庆江津九叶青保鲜花椒 25 元/kg。

2.3 油浸温度对花椒油品质的影响

混合花椒质量比为 8:2,料液比为 1:3,油浸时间 15 min,油浸温度分别为 90、100、110、120、130 和 140 $^{\circ}$ C,以此工艺条件制取的花椒油进行麻味物质质量分数测定及香气感官评价,结果如图 3 所示。随着油浸温度的升高,花椒油中麻味物质质量分数越高,香气也略有增加,当油浸温度达到 110~120 $^{\circ}$ C 时花椒油香气感官综合评价值为 90 以上,超过 120 $^{\circ}$ C 后香气成分逐渐降低,因为油温过高时花

椒在油浸过程中低沸点小分子芳香成分易挥发损失,同时高温长时间的情况下易发生部分花椒焦糊而产生焦糊味,影响花椒油香气和品质。

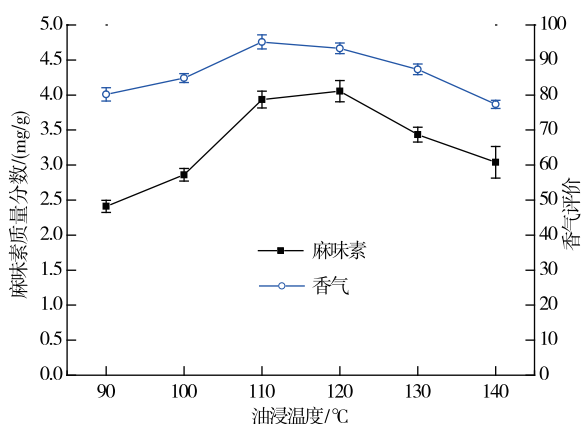


图3 油浸温度对花椒油品质的影响

Fig. 3 Effect of temperature on quality of zanthoxylum oil

2.4 油浸时间对花椒油品质的影响

混合花椒质量比为 8:2,料液比为 1:3,油浸温度为 110 °C,油浸时间分别为 5、10、15、20、25 和 30 min,以此工艺条件制取的花椒油进行麻味物质质量分数测定及香气感官评价,结果如图 4 所示,油浸时间达到 15 min 后花椒油中麻味物质质量分数基本不再变化,但之后香气评价下降明显,考虑到油浸时间对花椒油中小分子香气成分的挥发损失及工艺过程焦糊味的产生,选用最优油浸时间为 15 min。

2.5 花椒油的 GC-MS 分析

混合花椒原料制取花椒油的较优工艺条件确定为:料液比 1:3,保鲜青花椒与干红花椒质量比

8:2,油浸温度 110 °C,油浸时间 15 min,验证此工艺条件时,制取的花椒油中麻味物质质量分数为 3.8~4.2 mg/g,香气感官综合评价较高且稳定。

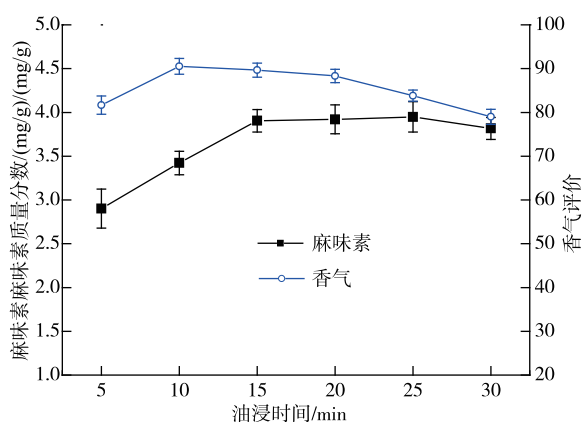


图4 油浸时间对花椒油品质的影响

Fig. 4 Effect of immersion time on quality of zanthoxylum oil

对此花椒油进行 GC-MS 检测,其挥发性风味成分总离子流图如图 5 所示。通过质谱数据库检索和文献对照解析^[3-5],制取的花椒油中共鉴定出匹配度大于 850(最大值 1 000)的 43 种风味成分。按峰面积归一化法计算各组分的相对质量分数,结果如表 2 所示,其中酸类物质有 2 个,醇类物质 9 个,烯类物质 15 个,酮类物质 5 个,醛类物质 6 个,酯类物质 3 个,以及烷烃类物质 3 个。因此,最优工艺制取的花椒油中风味成分主要为醇类和烯类,两种风味成分合计占 82.18%,其中芳樟醇成分占 46.5%,柠檬烯成分占 21.45%。

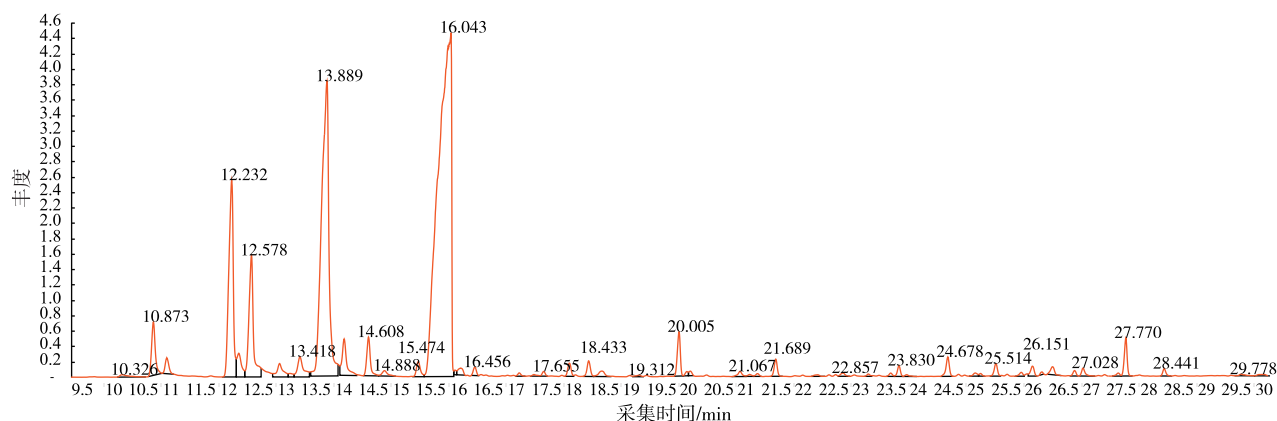


图5 花椒油中挥发性风味成分 GC-MS 总离子流图

Fig. 5 Total ionic chromatogram of volatile aroma components in zanthoxylum oil

表 2 花椒油中挥发性风味成分 GC-MS 分析结果

Table 2 GC-MS analytical result of volatile flavor compounds in zanthoxylum oil

类别	保留时间/min	CAS 号	RI 保留指数	化合物名称	相对质量分数/%
酸类	4.92	64-19-7	610	乙酸	0.26
	23.96	465-28-1	1 594	2-苯基-2-乙基丁酸	0.08
				小计	0.34
醇类	15.04	5989-33-3	1 074	顺- α,α -5-三甲基-5-乙基四氢呋喃-2-甲醇	0.19
	16.04	78-70-6	1 099	芳樟醇	46.50
	18.10	562-74-3	1 177	4-萜烯醇	0.53
	18.23	13741-21-4	1 190	2,6-二甲基-3,7 辛二烯-2,6-二醇	1.94
	18.44	98-55-5	1 189	α -松油醇	0.80
	18.65	19894-97-4	1 213	桃金娘醇	0.53
	19.52	99-48-9	1 219	香芹醇	0.11
	22.86	89-79-2	1 146	异蒲勒醇	0.12
	27.77	40716-66-3	1 564	(6E)-3,7,11-三甲基十二碳-1,6,10-三烯-3-醇	0.77
				小计	51.50
烯类	10.86	28634-89-1	966	α -蒎烯	0.70
	11.10	7785-70-8	929	蒎烯	0.67
	12.36	18172-67-3		左旋- β -蒎烯	0.15
	12.57	123-35-3	991	β -月桂烯	3.71
	13.07	99-83-2	1 005	α -水芹烯	0.14
	13.42	4821/4/9	1 301	1-异丙基-4-甲基-1,3-环己二烯	0.34
	13.43	99-86-5	1 017	α -萜品烯	0.25
	13.87	5989-27-5		柠檬烯	21.45
	14.19	13877-91-3	1 037	β -罗勒烯	1.02
	14.60	99-85-4	1 060	γ -萜品烯	0.53
	24.68	87-44-5	1 419	1-石竹烯	0.58
	25.51	6753-98-6	1 454	律草烯	0.32
	25.95	30021-74-0	1 477	γ -衣兰油烯	0.16
	26.16	23986-74-5	1 481	大根香叶烯	0.43
	26.51	22567-17-5	1 473	[1R-(1 α ,3 α β ,4 α ,7 β)]-1,4-二甲基-7-乙基-古芸烯	0.22
				小计	30.68
酮类	16.19	546-80-5	1 103	侧柏酮	0.87
	17.49	30460-92-5	1 164	松香芹酮	0.50
	19.94	6485-40-1		左旋香芹酮	0.39
	20.22	89-81-6	1 253	3 甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	0.61
	21.04	112-12-9		2-十一酮	0.10
				小计	2.47
醛类	10.33	142-83-6	911	(E,E)-2,4-己二烯醛	0.10
	16.12	471-15-8	1 114	柠檬醛	0.57
	17.23	106-23-0	1 153	香茅醛	0.10
	21.68	2363-88-4	1 317	2,4-癸二烯醛	0.07
	21.69	25152-84-5	1 317	(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.12
	18.66	18486-69-6		桃金娘烯醛	0.34
				小计	1.31
酯类	20.08	115-95-7	1 257	乙酸芳樟酯	1.93
	20.11	6290-37-5	1 650	己酸-2-苯乙酯	0.38
	22.62	80-26-2	1 350	α -乙酸松油酯	0.12
				小计	2.43
烷烃类	12.23	3387-41-5	974	4-亚甲基-1-1(1-甲基乙基)[3.1.0]二环己烷	10.93
	17.66	7320-37-8	1 708	1,2-环氧十六烷	0.25
	24.99	512-85-6	1 244	对甲基-1,4-二氧环己烯-异丙烷	0.09
				小计	11.27

3 结 语

1) 采用保鲜青椒和干红花椒混合原料制取的花椒油,既有青椒特有的香气,又具有红花椒浓郁的麻味,产品澄清透明,色泽呈自然的黄绿色,解决了目前市场上只使用青椒或红花椒制取花椒油的风味单一问题。

2) 以料液质量比 1:3、混合花椒质量配比为 8:2、油浸温度 110 ℃、油浸时间 15 min 的工艺条件制取的花椒油品质好,其麻味素质量分数基本在 3.8~

4.2 mg/g, 高于市售品牌花椒油并完全满足质量标准,香气感官综合评价较高且稳定。采用本工艺技术制取的花椒油较市售花椒油成本低 15%左右。

3) 对优化工艺制取的花椒油采用 HS-SPME 与 GC-MS 联用技术进行挥发性风味成分分析与鉴定,共鉴定出 43 种化合物,主要挥发性风味成分为芳樟醇及柠檬烯,其中芳樟醇 46.50%,柠檬烯 21.45%,分析结果为建立花椒油挥发性风味成分图谱数据库提供了可靠的数据支持。

参考文献:

- [1] 纪珍珍. 花椒叶主要成分分析和干燥特性研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2015.
- [2] SUN Guofeng, LI Fengfei, YANG Wenjiang, et al. Study on the effects of factors on prickly ash by supercritical CO₂ extraction[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2011, 30(6): 899-900. (in Chinese)
- [3] BAI Yongduo, CHEN Wei. The ingredient analysis of pepper oleoresin by GC-MS [J]. **Heilongjiang Environmental Journal**, 2011(2): 49-50. (in Chinese)
- [4] WAHEED A, MAHMUD S, AKHTAR M, et al. Studies on the components of essential oil of *zanthoxylum armatum* by GC-MS [J]. **American Journal of Analytical Chemistry**, 2011, 2(2): 258.
- [5] WANG X G, YANG Y Y, MI P. Microwave-assisted extraction and GC-MS analysis of zanthoxylum oil from *zanthoxylum bungeanum*[J]. **Advance Journal of Food Science and Technology**, 2015, 7(9): 723-726.
- [6] SHI Xueping, ZHANG Weiming. Comparison of essential oil compositions of *zanthoxylum bungeanum* maxin and *zanthoxylum schinifolium* sieb. et zucc[J]. **China Condiment**, 2010(2): 102-105. (in Chinese)
- [7] LIU Xiong, KAN Jianquan, FU Chenmei, et al. Study on extracting and separating spicy components from *zanthoxylum bungeanum*[J]. **Food and Fermentation Industries**, 2004, 30(9): 112-116. (in Chinese)
- [8] ZHANG Liping, YU Xiaoqin, KAN Jianquan, et al. Comparative analysis on determination of limonene and linalool in pericarpium zanthoxyli[J]. **China Condiment**, 2013, 38(1): 99-101. (in Chinese)
- [9] 龚韵. 鲜花椒调味油制备技术研究[D]. 重庆:西南大学,2007.
- [10] LIN Hongbin, ZHANG Fenfang, CAO Dong, et al. Optimization of preparation and process of zanthoxylum seasoning oil[J]. **China Condiment**, 2015, 40(8): 90-93. (in Chinese)
- [11] OUYANG Yuzhu, MA Chengjin, YU Yanhua, et al. Extraction condition on influences of properties of *zanthoxylum bungeanum* oil[J]. **Food Research and Development**, 2007, 28(1): 19-22. (in Chinese)
- [12] ZHANG Xuesong, ZHU Yuan. Studies on extracting oleoresin from *zanthoxylum bungeanum*[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2008, 27(2): 75-77. (in Chinese)