

热反应过程对蒜香味山胡椒调味油挥发性成分的影响

吕晓丽 (石河子大学食品学院, 新疆石河子 832000)

摘要 为明晰加热过程对蒜香味山胡椒调味油中挥发性成分组成影响的内在联系, 选取同一比例配方下调味油样品分别于不同加热温度、加热时间, 采用气-质联用技术(GC-MS)结合主成分分析法(PCA)对蒜香味山胡椒调味油经过热反应过程后挥发性成分进行分离与鉴定, 同时初步构建了加热时间和温度与各挥发性成分相关性模型。结果表明, 蒜香味山胡椒调味油共检测出 13 种挥发性成分, 包括酯类、醇类、酮类、炔类、醛类等, 其中醛类物质为调味油中主要挥发性成分, 且柠檬醛是醛类中含量最高的物质。基于 PCA 判别模型得出加热时间和加热温度与桉烯、甲基庚烯酮、芳樟醇、香茅醛、 α -松油醇 5 种挥发性物质位于同一象限内, 相较于其他物质具有显著相关性。

关键词 蒜香味山胡椒调味油; 气质联用技术; 主成分分析; 挥发性成分; 热反应

中图分类号 TS 201.2 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2020)19-0207-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.19.054

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effect of Thermal Reaction Process on Volatile Components of Garlic Flavored Pepper Oil

LÜ Xiao-li (Food College of Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832000)

Abstract In order to clarify the influence of thermal treatment on the volatiles of garlic flavored pepper oil, the volatile components of the garlic flavored pepper oil and the correlation model were separated and identified by using GC-MS combined with PCA. The results showed that 13 volatile compounds were detected in garlic flavored pepper oil, including esters, alcohols, ketones, hydrocarbons and aldehydes. Among them, aldehydes were the main volatile components in seasoning oil, and citral was the highest content of aldehydes. Based on the PCA discriminant model, revealed the heating time and heating temperature were in the same quadrant with five volatiles, such as junienene, methylheptenone, linalool, citronella, and α -pine oil, and had a significant correlation with other substances.

Key words Garlic flavored pepper oil; GC-MS; PCA; Volatile component; Thermal reaction

山胡椒(*Lindera glauca*), 别名木姜子, 属樟科(Lauraceae)山胡椒属(*Lindera*)植物, 因具有类似薄荷的轻微刺激气味且具有一定的保健功能^[1], 在我国重庆、四川、广西等地常当作药食两用的原料^[2]。同时, 山胡椒油作为我国出口量最大的一种天然油脂, 在国际上也具有广泛的认可度, 每年我国出口山胡椒油 1 500~2 000 t, 占世界贸易总额的 70% 左右^[3]。尽管在国际上山胡椒油具有良好的市场, 但国内市场对山胡椒油及其相关产品的认知度十分有限。这主要是由于山胡椒油具有一种胡椒特有的香气的同时具有一种类似薄荷和柠檬样微刺激气味, 这与我国传统饮食口味具有一定差异性, 因此消费者在众多调味油中往往会选择其他口味的调味油。基于以上问题山胡椒油如果要打破国内传统调味油市场壁垒, 需要在山胡椒油中加入其他辅料修饰本身的特征气味, 从而迎合国内消费者口味。经研究发现油炸后的大蒜能够在去除自身辛辣味的同时, 能够产生出浓郁的熟蒜香气味, 可以恰到好处地修饰山胡椒油中薄荷样微刺激气味的同时, 具有其他调味油所不具有的清爽感。

目前国内采用 GC-MS 技术针对山胡椒果实及其挥发油中挥发性成分解析已有一定的研究基础, 如李芳等^[4]、游玉明等^[5]采用 GC-MS 分析对山胡椒不同成熟阶段挥发油成分进行分离与鉴定, 最终确定了山胡椒油中的主要成分有 β -月桂烯、D-柠檬烯等; 周书来等^[6]采用了花椒、干辣椒等辅料优化出一款香辣味的山胡椒调味油。然而针对蒜香味山

胡椒调味油中挥发性成分及热反应过程对其挥发性成分组成影响规律鲜见相关报道。笔者采用 GC-MS 技术结合 PCA 法对蒜香味山胡椒调味油中挥发性成分进行分离与鉴定, 所得数据通过构建 PCA 模型的差异性分布明晰热反应过程中挥发性成分变化与热反应条件内在联系, 以期对蒜香味山胡椒调味油标准化、产业化生产提供参数依据, 同时为其他类型山胡椒调味油的开发提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与设备 干制山胡椒采购于重庆市梁平区农贸市场, 大蒜、玉米胚芽油采购石河子市当地市场。SPME 萃取装置: 手动进样手柄, 美国 Supelco 公司; 75 μ m CAR/PDMS/DVB 纤维头, 美国 Sigma 公司; 气相色谱-质谱联用仪 GC-MS(5977 A-7890B), 美国安捷伦公司; 油浴锅 (DNP-9272), 上海精宏实验设备有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 原料预处理。 人工挑选色泽呈现墨绿色、无明显破损的山胡椒, 将山胡椒除梗备用, 再将大蒜剥皮洗净, 切片备用。

1.2.2 工艺流程。 挑选山胡椒→大蒜剥皮切片→玉米胚芽油加热→山胡椒和大蒜加入玉米胚芽油油炸→冷却至室温→双层纱布过滤(80 目)→装瓶密封留待检测。

1.2.3 不同热反应加工条件。 除加热时间和加热温度条件不同(表 1), 其余条件相同, 分别为山胡椒、玉米胚芽油比例 1:3, 山胡椒与大蒜比例 3:1。

1.2.4 蒜香味山胡椒调味油顶空固相微物萃取(HS-SPME)^[7]。 取 3.0 g 山胡椒调味油脂样品(S1~S4)加入 15 mL 顶空瓶内, 加入 5 μ L 2-辛醇作为内标物, 顶空瓶封口

基金项目 国家十三五重点研发计划项目(2016YFD0400705); 石河子大学杰出青年项目(2016M591029)。

作者简介 吕晓丽(1984—), 女, 江苏铜山人, 工程师, 硕士, 从事食品风味化学研究。

收稿日期 2020-04-01; 修回日期 2020-05-09

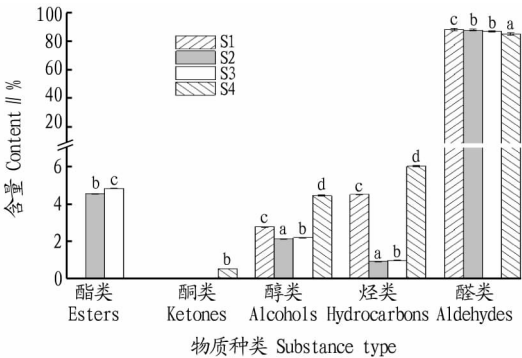
且 4 个样品的挥发性成分整体构成近似,均为醛类物质为主要物质。各组挥发性物质种类含量按大小排序均为醛类>烃类>醇类>酯类>酮类。因此醛类物质含量的改变可能会对最终蒜香味山胡椒调味油的风味品质产生较为明显的影响。然而单纯地通过含量的增加与减少,及数据的直观罗列是无

法揭示出加热条件的改变对每种挥发性成分的具体影响,因此需要构建出一个结合了加热条件与加热后挥发性成分含量发生改变的相关性模型,从而能够更加科学全面地明晰内在联系。

表 2 山胡椒调味油脂挥发性物质的化学成分及其相对百分含量
Table 2 Chemical constituents and relative percentage of volatile compounds from garlic flavored pepper oil

序号 No.	化合物名称 Compound name	化学式 Chemical formula	相对含量 Relative content/%			
			S1	S2	S3	S4
C1	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	— a	0.60±0.00 b	— a	— a
C2	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	0.78±0.01 a	0.88±0.01 b	0.90±0.01 c	0.96±0.01 d
C3	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	— a	— a	4.54±0.04 b	4.83±0.04 c
C4	右旋柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	3.72±0.03 b	4.54±0.04 c	— a	— a
C5	桉树脑/桉树醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.70±0.01 b	1.89±0.01 c	— a	— a
C6	甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	— a	0.51±0.00 b	— a	— a
C7	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.39±0.01 a	1.54±0.01 c	1.43±0.01 b	1.42±0.01 b
C8	7-甲基-3-亚甲基-6-辛烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	1.56±0.01 b	1.36±0.01 a	1.71±0.01 c	1.67±0.01 d
C9	香茅醛	C ₁₀ H ₁₈ O	0.90±0.01 b	1.67±0.01 d	0.80±0.01 a	1.38±0.01 c
C10	反,反-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	3.05±0.02 b	2.92±0.03 a	3.29±0.02 c	3.25±0.02 c
C11	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.67±0.01 a	1.02±0.01 c	0.68±0.01 a	0.76±0.01 b
C12	顺式柠檬醛(橙花醛)	C ₁₀ H ₁₆ O	34.03±0.31 b	33.21±0.23 a	34.38±0.24 b	33.20±0.23 a
C13	反式柠檬醛(香叶醛)	C ₁₀ H ₁₆ O	48.90±0.34 c	46.04±0.41 a	47.76±0.38 b	47.54±0.33 b

注:“—”表示未检出;同列不同小写字母代表不同样品在同一物质上存在显著差异($P<0.05$)
Note:“—” means not detected; different lowercase letters in the same column indicate that there are significant differences in different samples on the same substance ($P<0.05$)



注:不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)
Note:Different lowercase letters indicate significant difference ($P<0.05$)

图 2 山胡椒调味油脂 4 个样品的挥发性成分含量对比
Fig. 2 Comparison of volatile components in garlic flavored pepper oil

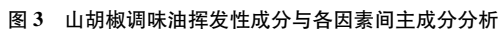
2.2 不同热反应条件下山胡椒调味油挥发性成分 PCA 分析 PCA 分析法能够将复杂的因素间的关系进行降维处理,并通过差异性分布在各个象限实现可视化识别^[12]。对 4 组不同热加工条件下挥发性物质含量及加热时间与加热温度间进行 PCA 相关性分析,结果见图 3 所示。

PCA 模型中 PC1(63.69%)和 PC2(24.77%)总累计方差贡献为 88.46%,因此能够真实反映样本的整体信息,分别以前 2 个(PC1,PC2)主成分构建出各组挥发性成分与反应条件间的二维空间分布图^[13]。基于 PCA 分析原则,即样品在得分图上距离越接近,则 2 个因素间的相关性就越大。从图

3 可以看出,13 种挥发性成分均匀地分布于 PCA 各个象限内,整体上分为上下 2 个区域。加热时间与加热温度均分布在第一象限内,且距离相距较为接近,这说明 2 个热反应条件的改变所产生的影响是近似的,加热时间的延长或是加热温度的提高对调味油的挥发性成分组成具有同向性,因此生产过程中如果为了避免高温油炸会产生有害成分,可以在适当的温度区间内选择较低的温度,通过延长加热时间对改进调味油的风味品质能起到相近的作用。

图 3 中用虚线椭圆标出的区域为挥发性成分与反应条件相近的范围,其中与加热时间及加热温度接近的挥发性成分有 5 种,分别是桉烯(C1)、甲基庚烯酮(C6)、芳樟醇(C7)、香茅醛(C9)、α-松油醇(C11),这些挥发性成分距离加热时间与温度的距离较近,说明这些因素间的相关性相对其他物质间较高,表明这些挥发性成分的含量变化相对其他物质更容易受到加热时间与加热温度变化的影响^[14]。因此在蒜香味山胡椒调味油生产加工中风味品质控制环节需更加注意热反应条件的改变对这些成分的影响。其中桉烯具有一种微刺激性气味,常用作特殊香料产品的基本原料^[15];α-松油醇在试验中明显能够感受到随着其含量的提高,整个调味油的脂香气明显增加,因此 α-松油醇的含量改变会在一定程度上明显地影响山胡椒调味油的最终成品。香茅醛在距离上相较于加热时间与加热温度距离更为接近,因此香茅醛的含量变化相较于其他成分更容易受到加热温度改变的影响^[16]。这些挥发性成分的改变具体是对最终调味油哪种感官属性产生影响需要经过后期 GC-MS-O 结合感官评价进

呈香效应机制与追溯各单体物质的异变转化过程的研究。



3 结论与展望

采用 HS-SPME-GC-MS 技术分离鉴定了相同配方不同加热条件蒜香味山胡椒调味油中 13 种挥发性成分,并通过 PCA 模型明晰了各挥发性成分与加热时间及加热温度间的内在联系,最终确定 5 种受加热时间及温度影响最大的挥发性成分,分别为桉烯、甲基庚烯酮、芳樟醇、香茅醛、 α -松油醇。后期优化加工工艺及监测风味品质可以以这 5 种易受影响物质的含量作为目标,为今后蒜香味山胡椒调味油标准化、可控化生产提供理论基础,也为其他调味油的产业化优化提供理论参考,具有一定的应用价值。在对蒜香味山胡椒调味油中挥发性成分分离与鉴定的基础上,后期将结合 GC-MS-O 及电子鼻等更进一步开展关于蒜香味山胡椒油整体

(上接第 206 页)

- ## 参考文献

- [1] 王羽梅, 肖艳辉, 任安祥, 等. 中国芳香植物[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [2] 张朝凤, 王峥涛. 山胡椒属药用植物的研究进展[J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(3): 230-234.
- [3] 刘晓棠, 张卫明, 张玫. 山柰子资源开发利用的研究[J]. 中国野生植物资源, 2008, 27(4): 20-22, 28.
- [4] 李芳, 游玉明. 山胡椒成熟过程中挥发油成分的变化[J]. 中国调味品, 2016, 41(4): 66-69, 81.
- [5] 游玉明, 颜士英. 山胡椒果实挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(8): 81-83.
- [6] 周书来, 刘学文, 吴丽. 山胡椒调味油加工工艺研究[J]. 食品与发酵科技, 2011, 47(1): 98-101.
- [7] 孙慧玲, 王俊霞, 顾雪竹, 等. 山胡椒叶及果实挥发性成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(7): 94-97.
- [8] 杨帅, 杨文代, 吕青涛, 等. GC-MS 结合保留指数分析半枝莲挥发性成分[J]. 现代仪器, 2012, 18(3): 47-50.
- [9] SONG S Q, ZHANG X M, HAYAT K, et al. Coordinating fingerprint determination of solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry and chemometric methods for quality control of oxidized tallow [J]. Journal of chromatography A, 2013, 1278: 145-152.
- [10] STEVENES K L, JURD L, KING A D, JR, et al. The antimicrobial activity of citral[J]. Experimentia, 1971, 27(5): 600-602.
- [11] 陈海涛, 李萌, 孙杰, 等. 新鲜大蒜与炸蒜油挥发性风味物质的对比分析[J]. 精细化工, 2018, 35(8): 1355-1362.
- [12] 李新蕊. 主成分分析、因子分析、聚类分析的比较与应用[J]. 山东教育学院学报, 2007, 22(6): 23-26.
- [13] ZHU X L, GAO Y, CHEN Z Y, et al. Development of a chromatographic fingerprint of tobacco flavor by use of GC and GC-MS [J]. Chromatographia, 2009, 69(7/8): 735-742.
- [14] SPADONI A, CAPPELLIN L, NERI F, et al. Effect of hot water treatment on peach volatile emission and *Monilinia fructicola* development [J]. Plant pathology, 2015, 64(5): 1120-1129.
- [15] 张丽, 丁安伟, 施月芹. 荆芥穗挥发油中薄荷酮、胡薄荷酮的含量测定[J]. 南京中医药大学学报, 2008, 24(1): 45-47, 74.
- [16] 管骁, 古方青, 刘静, 等. 基于 NIRS 的食用醋品牌溯源模型的建立与优化[J]. 现代食品科技, 2014, 30(11): 200-203.
- [17] ROUSEFF R, BAZEMORE R, GOODNER K, et al. GC-olfactometry with solid phase microextraction of aroma volatiles from heated and unheated orange juice[J]. Oxygen transport to tissue, 2001, 488(4): 101-112.
- [18] HEMPFLING K, FASTOWSKI O, KOPP M, et al. Analysis and sensory evaluation of gooseberry (*Ribes uva crisa* L.) volatiles[J]. Journal of agricultural & food chemistry, 2013, 61(26): 6240-6249.

- [9] 许秀淡, 黄金松, 郑少泉, 等. 焦核龙眼花药内游离脯氨酸及其育性[J]. 福建果树, 1994(4): 9-11.
- [10] 梁洁, 余靛, 柳贤福, 等. HPLC 法同时测定龙眼花中 3 种黄酮类化合物含量[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2013, 15(7): 1576-1580.
- [11] 梁洁, 王慧雯, 李耀华, 等. 广西产龙眼花挥发油成分 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2010, 33(8): 1270-1273.