

# 花椒风味油的制取及品质研究

李 锦<sup>1</sup>, 刘玉兰<sup>1</sup>, 徐晨辉<sup>1</sup>, 郭姗姗<sup>2</sup>

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 河南省淇花食用油有限公司, 河南 鹤壁 458000)

**摘要:**以花椒果皮为原料,采用大豆油热浸法制取花椒风味油。以花椒风味油的酸价、过氧化值和感官评分为考察指标,通过单因素实验和正交实验优化制取工艺条件。采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对花椒风味油和大豆油中挥发性风味成分进行测定。结果表明:制取花椒风味油的最佳工艺条件为浸提温度95℃、浸提时间20 min、花椒果皮添加量15%,在此条件下制取的花椒风味油香气浓郁、麻味足、色泽好且感官评分最高,其酸价(KOH)为0.40 mg/g,过氧化值为5.07 mmol/kg,感官评分为9.1。花椒风味油中维生素E总量为1 869.86 mg/kg,远高于大豆油中的742.07 mg/kg;甾醇含量相较于大豆油几乎不变;脂肪酸组成与大豆油的基本相同;花椒风味油中共鉴定出9类83种挥发性风味成分,大豆油中共鉴定出8类25种挥发性风味成分,花椒风味油中挥发性风味成分主要是烯烃类和醇类(相对含量86.99%),大豆油中主要是烯烃类和醛类(相对含量87.26%);花椒风味油中醇类18种,占总量的40.97%,大豆油中醇类仅1种,占总量的1.74%;花椒风味油中醛类物质含量仅为1.91%,而大豆油中醛类物质含量为12.69%。

**关键词:**花椒果皮;热浸法;花椒风味油;酸价;过氧化值;挥发性风味成分;感官评分

中图分类号: TS224; TS225

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2020)02-0024-08

## Preparation and quality of *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil

LI Jin<sup>1</sup>, LIU Yulan<sup>1</sup>, XU Chenhui<sup>1</sup>, GUO Shanshan<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Qihua Edible Oil Co., Ltd., Hebi 458000, Henan, China)

**Abstract:** Using the *Zanthoxylum bungeanum* peel as raw material, the *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil was prepared by hot dipping method using soybean oil. With acid value, peroxide value, sensory score of *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil as the indicators, the process conditions were optimized by single factor experiment and orthogonal experiment. The volatile flavor components of *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil and soybean oil were analyzed by headspace solid phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry. The results showed that the optimal process conditions were obtained as follows: dipping temperature 95 °C, extraction time 20 min, and dosage of *Zanthoxylum bungeanum* peel 15%. The *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil prepared under these conditions had strong aroma, numbness, good color and the highest sensory score. The acid value, peroxide value and sensory score were 0.40 mgKOH/g, 5.07 mmol/kg and 9.1 respectively. The total content of vitamin E in *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil (1 869.86 mg/kg) was higher than that in soybean oil (742.07 mg/kg), and the content of sterol was almost unchanged compared with soybean oil, and the fatty acid composition was basically the same as that of soybean oil. A total of 83 volatile flavor components of 9 types were identified in the *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil, and a total of 25 volatile flavor components of 8 types were identified in the soybean oil. The volatile flavor components in *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil were mainly olefins and alcohols (relative content 86.99%), and in the soybean

收稿日期: 2019-07-14; 修回日期: 2019-11-19

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2016YFD0401400)

作者简介: 李 锦(1995), 女, 硕士研究生, 研究方向为食用植物风味油制取及产品综合品质研究(E-mail) 1095378760@qq.com。

通信作者: 刘玉兰, 教授(E-mail) liuy17446@163.com。

oil were mainly olefins and alcohols (relative content 86.99%), and in the soybean

oil, mainly olefins and aldehydes (relative content 87.26%). There were 18 kinds of alcohols in *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil accounting for 40.97% of the total amount, while only one kind of alcohols in soybean oil accounted for 1.74% of the total amount. The content of aldehydes in *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil was only 1.91%, while it was 12.69% in soybean oil.

**Key words:** *Zanthoxylum bungeanum* peel; hot dipping method; *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil; acid value; peroxide value; volatile flavor component; sensory score

花椒(*Zanthoxylum bungeanum*)属芸香科植物花椒树的干燥成熟果实,是传统的调味料和中药<sup>[1]</sup>。花椒果实为圆球形,成熟时果皮为红色至紫红色,沿背股缝线开裂,裸露出其中呈圆球或卵形的黑色花椒籽(又称椒目)<sup>[2]</sup>。花椒果皮味辛,性热,被誉为“八大调味品”之一,具有开胃、温中、止痛、驱虫等功效<sup>[3]</sup>,在食品添加剂领域也有广泛的应用<sup>[4]</sup>。随着人们生活水平的提高和生活节奏的加快,传统的花椒食用方式已不能满足人们的需求,市场期待更方便、更美味的花椒制品<sup>[5]</sup>。利用花椒果皮制取的花椒油或花椒风味油是近年来颇受消费者喜爱的产品,其不仅保留甚至强化了花椒原有的麻香味,还方便了食品烹饪和调味。四川省地方标准 DB 51/T 493—2005《花椒油》中对花椒油的定义是“应用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取、有机溶剂萃取等萃取方法制得的花椒油树脂与食用油适量混合或者直接用食用油浸泡花椒制成的具有麻味和香味的调味油”,其中利用食用油热浸法制取的花椒风味油具有花椒特有的香气和麻味<sup>[6]</sup>,且具有生产更便捷、产品更安全的优势。

目前,国外对花椒油的研究主要集中在花椒油的化学成分<sup>[7]</sup>、生理活性<sup>[8]</sup>等方面,国内对油浸法制取花椒油的研究报道较多,但研究大多是对花椒油制取工艺条件的优化。牛欣欣等<sup>[9]</sup>采用常温浸提法研究了料液比、研磨速度、浸提时间对新鲜汉源红花椒整籽提取的花椒油中羟基- $\alpha$ -山椒素提取率的影响;王芳等<sup>[10]</sup>利用热油浸提法研究了浸提温度、浸提时间、物料比对花椒皮提取的花椒油中花椒麻素、柠檬烯、芳樟醇风味物质提取率的影响。但鲜见有对花椒油香味、色泽、酸价、过氧化值、维生素 E 组分含量、甾醇组分含量、脂肪酸组成、挥发性风味成分等综合品质的研究报道。

花椒油不仅是食用植物油,还是一种风味油或调味油,因此花椒油不仅要满足 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》的要求,还应该具备更好的风味(香麻味)和调味性能,也即要满足食用安全、营养健康、丰满特征风味的要求。而花椒油的这

些品质与其制取工艺和工艺条件有很大关系。本研究以花椒果皮为原料,利用热浸法制取花椒风味油,对其工艺条件进行优化,并对所制取的花椒风味油的综合品质进行分析评价,以期对花椒风味油的生产标准和花椒风味油标准的制定提供支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

花椒果皮,市售(2017年),产地为陕西韩城;一级大豆油(酸价(KOH)0.10 mg/g,过氧化值 1.30 mmol/kg),河南省某大豆油加工企业提供。

乙醚、冰乙酸、三氯甲烷、氢氧化钾、异丙醇、乙醇、硫代硫酸钠、可溶性淀粉等均为分析纯;正己烷,色谱纯,美国 VBS 公司;胆甾烷醇(纯度 $\geq 95\%$ ),美国 Sigma 公司; $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -生育酚标准品(纯度 $\geq 99\%$ ),北京三区生物技术有限公司;超纯水,由 Milli-Q 超纯水机制得。

#### 1.1.2 仪器与设备

7890B/5975B 气相色谱-质谱联用仪、Agilent 7890A 气相色谱仪,美国 Agilent 公司;50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 萃取纤维头,美国 Supelo 公司;Waters 2695 高效液相色谱仪,美国 Waters 科技有限公司;RE-52AA 旋转蒸发器;MTN-2800W 氮吹浓缩仪;SZCL-2 数显智能控温磁力搅拌器。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 花椒风味油的制取

花椒果皮先除杂再进行粉碎,粉碎过程中应注意防止温度过高破坏其中风味物质,粉碎后过 40 目标准筛,装袋备用。将盛有大豆油的烧杯放入控温磁力搅拌器中使大豆油的温度快速升至 60  $^{\circ}\text{C}$ ,再加入一定量粉碎的花椒果皮搅拌并继续升温,使温度在 25 min 左右升至预设温度,从达到预设温度后开始计时,浸提至设定时间后,经布氏漏斗抽滤,滤液倒入试样瓶备用。

#### 1.2.2 花椒风味油的感官评价

参考 DB 51/T 493—2005《花椒油》中对花椒油感官指标的要求,经由 10 名专业的感官评价员对花

椒风味油香味(0~10分)、滋味(0~10分)、色泽(0~10分)3个指标项分别进行评分,3个指标项得分占总分的比例分别为0.4、0.4、0.2,计算最终感

官评分(满分为10分)。花椒风味油感官评价指标及分值如表1所示。

表1 花椒风味油感官评价指标及分值

分值	香味	滋味	色泽
0~3	花椒香味很淡	麻味一般,保留时间短	淡黄色,光泽暗淡
3~6	有明显的花椒特有的香气,无异味	有较明显的麻味,但保留时间不持久	深黄色稍暗,透明度一般
6~10	有浓郁纯正的花椒香气,无异味	麻味较浓重且纯正,保留时间较持久	棕黄色有光泽,透明度较好

### 1.2.3 大豆油及花椒风味油的指标测定

酸价测定,参照GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值测定,参照GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》;维生素E组成及含量测定,参照GB/T 26635—2011《动植物油脂 生育酚及生育三烯酚含量测定 高效液相色谱法》;脂肪酸组成测定,参照GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》;甾醇组成及含量测定,参照GB/T 25223—2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》;感官评分测定,参照GB/T 5525—2008《植物油脂 透明度、气味、滋味鉴定法》。

### 1.2.4 大豆油及花椒风味油中挥发性风味成分的测定

利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对油样中主要挥发性风味成分进行检测分析。

顶空固相微萃取条件:称取5g油样置于20mL顶空瓶中,80℃恒温预热20min,将老化好的固相微萃取头插入顶空瓶,吸附30min后取出萃取头立即插入气相色谱进样口,解吸1min。气相色谱条件:不分流模式进样;进样口温度250℃;载气为氦气(纯度≥99.999%);恒流模式,流速1.0mL/min;升温程序为40℃保持3min,随后以4℃/min速率升至230℃,保持8min。质谱条件:电子轰击(EI)离子源;电子能量70eV;离子源温度230℃;传输线温度240℃;质量扫描范围( $m/z$ )30~500。

定性定量分析:将检测的各组分质谱信息与NIST质谱库进行匹配定性,仅报道正反匹配度均大于80(最大值100)的结果。各种化合物的相对含量采用峰面积归一化法计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 花椒风味油制取的单因素实验

#### 2.1.1 浸提温度对花椒风味油品质的影响

浸提时间15min,花椒果皮添加量15%(以大豆油的质量计,下同),在不同浸提温度(80、85、90、

95、100℃)制取花椒风味油,对其酸价、过氧化值的检测结果及感官评价结果分别见图1、图2。

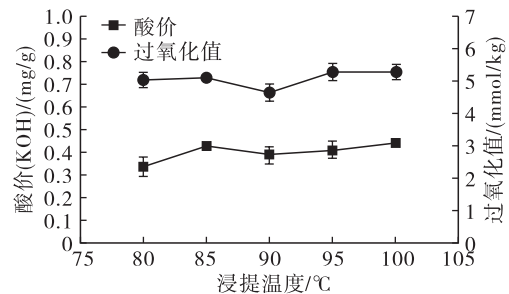


图1 不同浸提温度对花椒风味油酸价和过氧化值的影响

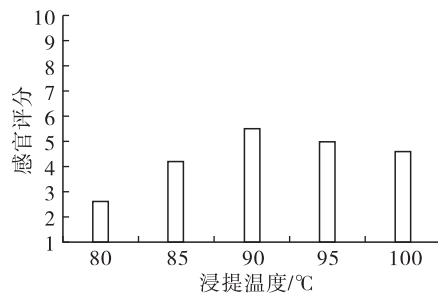


图2 不同浸提温度制取的花椒风味油的感官评分

由图1可见,随着浸提温度的升高,花椒风味油酸价和过氧化值整体均有所升高,但变化不大。这可能是由于温度升高幅度不大且加热时间不长的缘故。由图2可见:花椒风味油感官品质与浸提温度密切相关,90℃时花椒风味油的感官评分最高,浸提温度过低(80℃)时,花椒果皮中的挥发性风味成分的浸提不充分,使花椒风味油的香气和麻味较淡,口感不佳;浸提温度过高(100℃)时,花椒果皮中所含的以不饱和脂肪酸酰胺类物质为主的麻味成分极易被氧化,致使麻味物质损失<sup>[11]</sup>,花椒风味油的香麻味减弱,并且麻味中略带苦味,总体口感差,色泽暗淡。故选择浸提温度85、90、95℃作为正交实验条件。

#### 2.1.2 浸提时间对花椒风味油品质的影响

浸提温度90℃,花椒果皮添加量15%,在不同浸提时间(5、10、15、20、25min)制取花椒风味油,对其酸价、过氧化值的检测结果及感官评价结果分别见图3、图4。

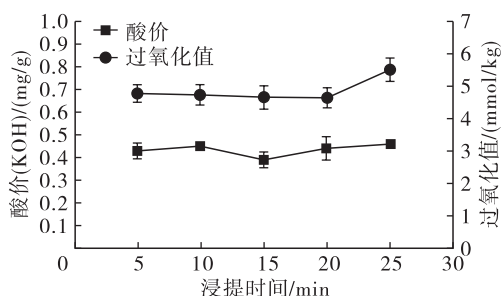


图3 不同浸提时间对花椒风味油酸价和过氧化值的影响

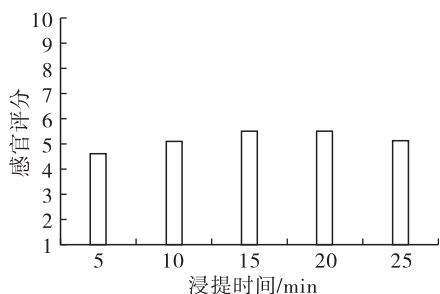


图4 不同浸提时间制取的花椒风味油的感官评分

由图3可见:浸提时间对花椒风味油的酸价影响不大,这可能是由于花椒风味油的制取时间较短,对油脂分解游离脂肪酸的影响微弱;过氧化值在浸提时间达到20 min之后有所上升,但幅度不大,可能的原因是加热时间短,初级氧化产物未分解成其他化合物。由图4可见:浸提时间为5 min时花椒风味油的感官评分较低,花椒风味油色泽较浅且无明显麻味;浸提时间为10 min时花椒风味油的感官评分略有增加,此时花椒风味油虽有较明显的麻味,但保留时间不持久;浸提时间为15 min时花椒风味油的感官评分最高,此时花椒风味油的香味浓郁,麻味厚重且色泽棕黄,透明度较好;浸提时间在20 min后花椒风味油的感官评分有所下降,其色泽较深,有浓郁的花椒香气但麻味不太明显。由此可看出,浸提时间过短或过长均会造成花椒风味油感官评分降低,这是因为浸提时间过短花椒中香味和麻味成分的浸提不充分,浸提时间过长花椒中部分香味和麻味成分挥发或分解而造成风味损失<sup>[12]</sup>。因此,选择浸提时间10、15、20 min作为正交实验的条件。

### 2.1.3 花椒果皮添加量对花椒风味油品质的影响

浸提温度90℃,浸提时间15 min,在不同花椒果皮添加量(10%、12%、15%、17%、20%)制取花椒风味油,并对花椒风味油的品质进行检测和评价,结果见图5、图6。

由图5可见,随花椒果皮添加量的增大,花椒风味油的酸价持续升高,这可能是由于过多花椒

果皮中的水分在热浸过程促使油脂氧化酸败所致。花椒风味油的过氧化值则呈波动上升趋势。由图6可见:花椒果皮添加量为10%时花椒风味油的感官评分较低,其香气较浓有麻味,但色泽较浅;花椒果皮添加量在12%后花椒油感官评分增加较明显,在花椒果皮添加量为12%时花椒风味油香气浓郁有光泽,具有明显麻味,但麻味保留时间不长;花椒果皮添加量为17%时,花椒风味油的色泽、香气、滋味与口感最好,继续增加花椒果皮添加量,花椒风味油的颜色加深、滋味更麻而香味减弱,感官评分稍有降低,还会增加生产成本。综合考虑,选择花椒果皮添加量12%、15%、17%作为正交实验条件。

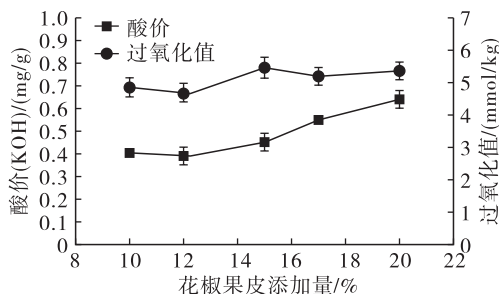


图5 不同花椒果皮添加量对花椒风味油酸价和过氧化值的影响

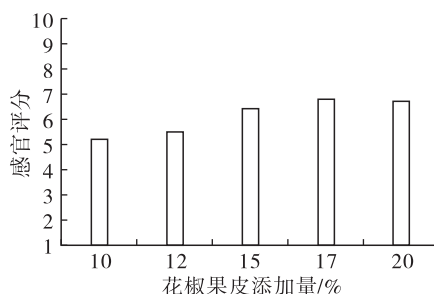


图6 不同花椒果皮添加量制取的花椒风味油的感官评分

## 2.2 花椒风味油制取的正交实验

根据单因素实验结果,选取浸提温度(A)、浸提时间(B)、花椒果皮添加量(C)3个因素,每个因素设3个水平,采用 $L_9(3^4)$ 正交表安排实验。正交实验因素水平见表2,正交实验设计及结果见表3。

表2 正交实验因素水平

水平	A 浸提温度/℃	B 浸提时间/min	C 花椒果皮添加量/%
1	85	10	12
2	90	15	15
3	95	20	17

表3 正交实验设计及结果

实验号	A	B	C	空列	感官评分
1	1	1	1	1	5.0
2	1	2	2	2	6.6
3	1	3	3	3	7.1
4	2	1	2	3	6.9
5	2	2	3	1	6.4
6	2	3	1	2	6.9
7	3	1	3	2	7.8
8	3	2	1	3	7.6
9	3	3	2	1	9.1
$k_1$	6.2	6.6	6.5	6.8	
$k_2$	6.7	6.9	7.5	7.1	
$k_3$	8.2	7.7	7.1	7.2	
R	2.0	1.1	1.0	0.4	

由表3可知,以感官评分为评价指标时影响花椒风味油品质的主次因素顺序为A>B>C,即浸提温度>浸提时间>花椒果皮添加量。浸提温度是影响花椒风味油感官评分的关键因素,其决定了浸提过程花椒中香味和麻味成分浸提是否充分或分解损失;其次是浸提时间,其决定了浸提是否充分;而花椒果皮添加量则主要影响花椒风味油的麻度。由此优化所得最佳工艺条件为A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>,即浸提温度95℃、浸提时间20 min、花椒果皮添加量15%。在最佳工艺条件下进行验证实验,所制取的花椒风味油香气浓郁、麻味足且色泽好,花椒风味油酸价(KOH)为0.40 mg/g,过氧化值为5.07 mmol/kg,感官评分最高(9.1分)。

### 2.3 花椒风味油中维生素E、甾醇含量及脂肪酸组成

对花椒风味油及热浸原料油(大豆油)的维生素E、甾醇含量及脂肪酸组成进行测定对比(结果见表4),以分析热浸过程花椒果皮中甘油酯和营养成分向原料油中的迁移程度。

由表4可知,花椒风味油中维生素E总量(1 869.86 mg/kg)明显高于原料大豆油(742.07 mg/kg),且花椒风味油中检测出 $\beta$ -生育酚,而大豆油中未检出,这与温运启等<sup>[13]</sup>对大豆油中维生素E的检测结果一致。屠玉麟<sup>[14]</sup>对顶坛花椒营养成分及微量元素检测研究发现,顶坛花椒中维生素E含量较高,因此这可能是花椒中丰富的维生素E在热浸过程中溶解富集至花椒风味油中导致。花椒风味油与大豆油中甾醇总量相差不大,且均检测到了4种甾醇。郭锐<sup>[15]</sup>的研究认为植物油在受热时其中的甾醇保留率随温度的升高而降低,当受热温度低于140℃时,甾醇保留率较高。本实验浸提温度小

于100℃,因此对花椒风味油中甾醇含量的影响较小。花椒风味油与大豆油中脂肪酸组成几乎没有差异,这可能是由于花椒果皮甘油酯含量较低,因此在浸提过程中花椒果皮中甘油酯并未或很少溶解进大豆油中。

表4 花椒风味油与大豆油中维生素E、甾醇含量及脂肪酸组成

成分	花椒风味油	大豆油
维生素E/(mg/kg)		
$\alpha$ -生育酚	514.75	238.39
$\beta$ -生育酚	602.87	-
$\gamma$ -生育酚	548.91	274.64
$\delta$ -生育酚	203.33	229.04
总量	1 869.86	742.07
甾醇/(mg/kg)		
菜油甾醇	302.9	302.4
豆甾醇	404.2	385.6
谷甾醇	1 079.1	1 096.3
谷甾烷醇	169.0	183.2
总量	1 955.2	1 967.5
脂肪酸/%		
豆蔻酸	10.91	10.90
棕榈酸	0.08	0.07
硬脂酸	4.23	4.25
油酸	25.65	25.58
亚油酸	53.89	54.02
亚麻酸	5.24	5.18

注:“-”表示未检出。

### 2.4 花椒风味油中挥发性风味成分

花椒风味油和大豆油中挥发性风味成分的检测结果如表5所示。

表5 花椒风味油和大豆油中挥发性风味成分的种类及相对含量

化合物	花椒风味油	大豆油
醇类		
二乙二醇	0.53	1.74
桉叶油醇	5.75	-
2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-醇	1.61	-
侧柏醇	1.65	-
正辛醇	0.34	-
芳樟醇	3.68	-
苯乙醇	0.09	-
反式-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	0.11	-
4-萜烯醇	0.77	-
$\alpha$ -松油醇	2.37	-
2,6-二甲基辛-3,5,7-三烯-2-醇	0.16	-

化合物	续表 5	
	花椒风味油	大豆油
$\gamma$ -萜品醇	23.27	-
香叶醇	0.16	-
(Z)-橙花醇	0.17	-
3-四癸炔-1-醇	0.11	-
4-异丙基苯甲醇	0.04	-
4-异丙基-1,7-二甲环癸烯-2,7-二烯醇	0.09	-
1-十六烷醇	0.06	-
小计	40.97	1.74
烯烃类		
$\gamma$ -杜松萜烯	0.09	-
左旋- $\alpha$ -蒎烯	0.99	-
2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-烯	1.18	-
$\alpha$ -蒎烯	0.71	-
桉烯	4.09	2.34
月桂烯	11.30	9.19
水芹烯	0.51	1.31
松油烯	0.44	-
D-柠檬烯	16.55	16.20
罗勒烯	4.91	2.30
1,3,6-十八烷三烯	2.31	-
$\gamma$ -松油烯	0.85	-
$\alpha$ -氧化蒎烯	0.14	-
萜品油烯	0.37	-
1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯	0.18	-
2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	0.20	-
柠檬烯环氧化物	0.11	-
$\alpha$ -萜荜茄油烯	0.04	-
$\alpha$ -蒎烯	0.04	-
$\beta$ -榄香烯	0.29	-
$\beta$ -石竹烯	0.45	-
律草烯	0.09	-
1,5,9-三甲基-1,5,9-环十二碳三烯	0.08	-
2,5-二甲基-3-乙炔基-1,4-己二烯	0.07	-
1,5-二甲基-8-(1-甲基亚乙基)-1,5-环十二烯	0.03	-
辛烯	-	15.35
反-2-辛烯	-	2.69
3-萜烯	-	0.54
柠檬烯	-	14.58
反-4-辛烯	-	2.40
1,3-反式-5-顺-辛三烯	-	4.19
3,6,6-三甲基-双环(3.1.1)庚-2-烯	-	2.12
(E)-6-十二烯	-	1.34

化合物	续表 5	
	花椒风味油	大豆油
小计	46.02	74.57
烷烃类		
丙基-环丙烷	0.02	-
1,3,3-三甲基-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷	0.63	-
1,1-二甲基环戊烷	0.03	-
正十四烷	0.02	-
癸烷	-	1.47
小计	0.70	1.47
酯类		
乙酸己酯	0.13	-
苯乙酸甲酯	0.06	-
醋酸辛酯	0.37	-
乙酸芳樟酯	1.38	-
左旋乙酸冰片酯	0.12	-
4-乙酸松油烯酯	0.33	-
1,3-二乙酸甘油酯	0.04	-
2-氧杂双环[2.2.2]辛-6-醇-1,3,3-三甲基-乙酸酯	0.12	-
乙酸松油酯	2.17	-
乙酸香茅酯	0.24	-
(Z)-乙酸橙花酯	0.06	-
乙酸香叶酯	0.12	-
正己酸乙酯	-	1.81
小计	5.16	1.81
酮类		
7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2-酮	0.17	-
5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己烷-2-酮	0.05	-
4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	0.92	-
5-甲基-2-(1-甲基亚乙基)环己酮	0.15	-
D-香芹酮	0.22	-
L-香芹酮	0.22	-
3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	1.85	-
2-庚酮	-	1.41
小计	3.58	1.41
苯环类		
邻-异丙基苯	0.67	-
1,3-二甲基-4-乙基苯	0.61	-
乙苯	-	0.96
甲苯	-	1.56
小计	1.28	2.52
醛类		
正己醛	0.07	6.36

续表 5

化合物	%	
	花椒风味油	大豆油
( <i>E,E</i> )-2,4-己二烯醛	0.95	-
正辛醛	0.06	-
苯乙醛	0.03	-
壬醛	0.22	-
香茅醛	0.33	-
癸醛	0.07	-
4-异丙基苯甲醛	0.17	-
庚醛	-	4.59
( <i>E</i> )-2-庚烯醛	-	1.75
小计	1.91	12.69
呋喃类		
5-甲基-2(5H)-呋喃酮	0.05	-
5,5-二甲基-2(5H)-呋喃酮	0.05	-
3-甲基-2-(5H)-呋喃酮	0.02	-
小计	0.11	-
其他类		
2-丙基-氮丙啶	0.02	-
甲基丙烯酸酐	0.02	-
1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,3,5,6,8a-六氢萘	0.11	-
3-氟-2-丙腈腈	-	2.05
氧杂环丁烷	-	0.81
2-甲基-酞-戊酸	-	0.92
小计	0.15	3.79

注：“-”表示未检出，定义为0.01%。

由表5可以看出，花椒风味油中共鉴定出83种挥发性风味成分，主要包括醇类、烯炔类、烷炔类、酯类、酮类、苯环类、醛类、呋喃类及其他类共9类化合物。其中烯炔类25种，占总量的46.02%；醇类18种，占总量的40.97%；酯类12种，占总量的5.16%；酮类7种，占总量的3.58%；醛类8种，占总量的1.91%；苯环类2种，占总量的1.28%；烷炔类4种，占总量的0.70%；呋喃类4种，占总量的0.23%；其他类3种，占总量的0.15%。大豆油共鉴定出25种挥发性风味成分，主要包括醇类、烯炔类、烷炔类、酯类、酮类、苯环类、醛类及其他类共8类化合物。其中烯炔类13种，占总量的74.57%；醛类3种，占总量的12.69%；苯环类2种，占总量的2.52%；酯类1种，占总量的1.81%；醇类1种，占总量的1.74%；烷炔类1种，占总量的1.47%；酮类1种，占总量的1.41%；其他类3种，占总量的3.79%。

对比两种油脂可知，大豆油中挥发性风味成分主要是烯炔类和醛类(相对含量87.26%)，而花椒

风味油中主要是烯炔类和醇类(相对含量86.99%)，大豆油中醛类物质含量为12.69%，而花椒风味油中醛类物质含量仅为1.91%，大豆油中醇类物质含量仅为1.74%，而花椒风味油中醇类物质含量高达40.97%。由此可看出，醇类物质和烯炔类化合物对花椒风味油风味的贡献最大，这与王立艳等<sup>[16]</sup>对高温浸提法生产的鲜花椒油中挥发性风味成分的分析结果基本一致。醇类化合物多呈现出清新的花草香气，花椒风味油中含量较高的醇类物质为 $\gamma$ -萜品醇、桉叶油醇、芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇，其相对含量都在2%以上；而在大豆油中只鉴定出了二乙二醇1种醇类物质，其相对含量为1.74%。芳樟醇具有催眠、抗抑郁、抗氧化以及抗衰老等作用，并伴有清甜的花香、木香、紫丁香、铃兰香与玫瑰的花香，在调香中应用非常广泛，且芳樟醇是影响花椒椒麻气味的主要因素<sup>[17]</sup>。 $\alpha$ -松油醇属于萜类化合物，是一种无色黏稠液体或低熔点透明结晶，具有抗菌活性和抗炎作用<sup>[18-19]</sup>。花椒风味油和大豆油中含量最高的烯炔类物质为*D*-柠檬烯，其是柑橘精油的主要成分，具有消炎、减痛、抑菌、预防和治疗癌症的作用，可作为增香剂、抗氧化剂等添加到食品中<sup>[20]</sup>。在两种油中都鉴定出了月桂烯，相对含量都在10%左右，月桂烯又名香叶烯，其具有令人愉悦的甜香脂气味<sup>[21]</sup>。花椒风味油中的8种醛类化合物的相对含量都较低，均不到1%，但醛类化合物具有较低的阈值，因此其对花椒风味油香气的贡献也不可忽视。大豆油中的正己醛、庚醛、(*E*)-2-庚烯醛3种醛类化合物的相对含量都大于1%，其对大豆油固有的风味(豆腥味)发挥着重要的作用<sup>[22]</sup>。花椒风味油中的酯类物质12种，占总量的5.16%，其中含量最高的为乙酸松油酯(2.17%)，而大豆油中的酯类化合物只鉴定出了1种，为正己酸乙酯(1.81%)。酯类化合物主要体现出果香、木香以及清香等香气<sup>[23]</sup>。酮类化合物对花椒风味油的风味也有一定的贡献，其中*D*-香芹酮具有留兰香味；而在大豆油中只鉴定出了1种酮类化合物2-庚酮，相对含量为1.41%，其具有水果香味和轻微的药香味。

### 3 结论

本文通过单因素实验和正交实验得出以花椒果皮为原料利用大豆油热浸法制取花椒风味油的最佳条件为：浸提温度95℃，浸提时间20 min，花椒果皮添加量15%。在最佳条件下，所制取的花椒风味油的酸价(KOH)为0.40 mg/g，过氧化值为5.07 mmol/kg，感官评分为9.1分。此方法所制取的花

椒风味油中 $\alpha$ -生育酚和 $\gamma$ -生育酚含量以及维生素E总量明显高于大豆油,甾醇含量变化不大,脂肪酸组成与大豆油基本一致,花椒风味油的挥发性风味成分共鉴定出83种,远高于大豆油中的25种,烯炔类和醇类化合物对花椒风味油的风味贡献最大。

#### 参考文献:

- [1] 张希,靳岳,赵志峰,等.花椒油在储藏过程中麻味程度及麻味物质的变化研究[J].中国调味品,2018,43(3):23-27.
- [2] 马传国,毕艳兰,林敏刚,等.花椒籽皮油和仁油化学成分分析[J].郑州工程学院学报,2002,23(1):39-42.
- [3] 谢庆娟,邓才彬,曲中堂.GC-MS联用法分析花椒油化学成分[J].中国药房,2009(21):1653-1654.
- [4] 石爱华,欧阳玉祝,李佑稷,等.食用花椒油化学成分的GC-MS分析[J].吉首大学学报(自然科学版),2008,29(2):101-105.
- [5] 罗静,邢雅阁,车振明,等.花椒油生产及其货架期麻味物质变化研究[J].中国调味品,2013,38(8):22-25.
- [6] 徐坤,孟晓,孙俊秀,等.花椒油抗氧化活性研究[J].中国调味品,2010,35(7):48-51.
- [7] ZHAO Z F, ZHU R X, ZHONG K, et al. Characterization and comparison of the pungent components in commercial *Zanthoxylum bungeanum* oil and *Zanthoxylum schinifolium* oil[J]. J Food Sci, 2013, 78(10):1516-1522.
- [8] BADER M, STARK T D, DAWID C, et al. All-*trans*-configuration in *Zanthoxylum* alkylamides swaps the tingling with a numbing sensation and diminishes salivation[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(12):2479-2488.
- [9] 牛欣欣,祝瑞雪,赵志峰,等.响应面法优化花椒油浸提工艺[J].食品工业,2015(1):86-91.
- [10] 王芳,石地娟,孙琛,等.油浸法提取花椒风味物质的

研究[J].中国调味品,2015(6):76-79.

- [11] 杨瑞丽.不同处理和贮藏条件对花椒及其制品麻味物质稳定性影响的研究[D].河北邯郸:河北工程大学,2018.
- [12] 龚韵.鲜花椒调味油制备技术研究[D].重庆:西南大学,2007.
- [13] 温运启,刘玉兰,王璐阳,等.不同食用植物油中维生素E组分及含量研究[J].中国油脂,2017,42(3):35-39.
- [14] 屠玉麟.顶坛花椒营养成分及微量元素测试研究[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2000(4):31-36.
- [15] 郭锐.油脂和食品体系中甾醇的热迁移及氧化稳定性研究[D].合肥:合肥工业大学,2017.
- [16] 王立艳,陈吉江,安俊,等.SPME-GC-MS对五种加工工艺鲜花椒油挥发性风味成分的分析[J].中国调味品,2017(9):128-133,137.
- [17] 陈海涛,孙丰义,王丹,等.梯度稀释法结合气相色谱-嗅闻-质谱联用仪鉴定炸花椒油中关键性香气活性化合物[J].食品与发酵工业,2017,43(3):191-198.
- [18] 石超峰,殷中琼,魏琴,等. $\alpha$ -松油醇对大肠杆菌的抑菌作用及其机理研究[J].畜牧兽医学报,2013,44(5):796-801.
- [19] ZHOU H, TAO N, JIA L. Antifungal activity of citral, octanal and  $\alpha$ -terpineol against *Geotrichum citriauranti* [J]. Food Control, 2014, 37:277-283.
- [20] 黄巧娟,孙志高,龙勇,等.D-柠檬烯抗癌机制的研究进展[J].食品科学,2015,36(7):240-244.
- [21] 王金娥,朱岳麟,熊常健,等.月桂烯的来源及其在香料化学中的应用[J].山东化工,2011,40(3):47-50.
- [22] 徐立荣.食用油贮藏过程自动氧化变化规律研究[D].陕西杨凌:西北农林科技大学,2017.
- [23] 孙宝国.食用调香术[M].北京:化学工业出版社,2003.

(上接第23页)

也可以用溶剂醋酸乙酯、异丙醇、苯-醇混合溶剂分离出纯蜡和固体脂<sup>[4]</sup>,固体脂可作为食用级硬化油原料油。

#### 4 结束语

国内米糠油精炼存在的主要问题是精炼得率低,油中的营养素被破坏,成品油在一段时间出现微量结晶、发朦。另外,国内米糠油的消费量小,生产成本高而销售价格低。国内大型油脂集团生产的一级米糠油主要销售市场是日本。

为了提升米糠油的品质、减少炼耗,可以在米厂进行米糠稳定化。为了提升企业的经济效益,可以从米糠油的副产物中提取毛糠蜡(售价11 000~

13 000元/t)、谷维素等,以增加产品附加值,也可以生产富含谷维素(3 000~7 000 mg/kg)的米糠油作为保健油和特医油脂。

致谢:感谢何东平教授的支持!

#### 参考文献:

- [1] 何东平,相海.米糠加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,2014.
- [2] 左青,钱胜峰,彭伟城,等.米糠稳定化技术和米糠功能性应用[J].粮食与食品工业,2019,26(1):5-9.
- [3] 何东平.油脂化学[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [4] CHONG L Z, XU X B. Rice bran and rice bran oil [M]. London: Academic Press and AOCS Press, 2016.
- [5] 罗晓岚,朱文鑫.浸出米糠油精炼工艺及难点分析[J].中国油脂,2008,33(11):57-60.