

花椒油和藤椒油加速氧化过程中风味品质变化

张宇¹, 彭子芯¹, 严雨寒¹, 向凤涛¹, 王劲松¹, 李建龙^{1,2},

张志清^{1,2}, 申光辉^{1,2}, 侯晓艳^{1,2}

(1. 四川农业大学食品学院, 四川雅安 625014; 2. 农产品加工与贮藏工程省级重点实验室, 四川雅安 625014)

摘要:旨在为提高花椒油和藤椒油品质稳定性和预测其货架期提供参考, 研究储存过程中花椒油和藤椒油风味品质变化。采用Schaal烘箱法探讨加速氧化过程中(0~35 d)花椒油和藤椒油的酸值、过氧化值、麻味物质及挥发性风味成分的变化。结果表明:加速氧化过程中花椒油和藤椒油的酸值(KOH)均满足国家限量标准(≤ 3 mg/g), 而过氧化值分别在15 d和20 d时超出国家限量标准(≤ 0.25 g/100 g)。花椒油和藤椒油分别加速氧化10 d和15 d时麻味物质总量损失率分别为5.86%和10.42%, 挥发性风味成分总量损失率分别为35.07%和70.01%;加速氧化结束时, 花椒油和藤椒油中麻味物质总量和挥发性风味成分总量大幅减少, 麻味物质总量损失率分别为37.15%和37.30%, 挥发性风味成分总量损失率分别为82.03%和89.08%;对挥发性风味物质进行主成分分析(PCA)发现, 未加速氧化的油与加速氧化后的油区分明显。花椒油和藤椒油在储存过程中麻味物质和香气成分存在着不同程度的损失, 且长时间储存易氧化酸败, 对产品风味品质影响较大。

关键词:花椒油; 藤椒油; 加速氧化; 麻味物质; 挥发性风味成分

中图分类号: TS222+.1; TS225.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)02-0033-09

Changes of flavor quality of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. oil and *Zanthoxylum armatum* DC. oil during accelerated oxidation

ZHANG Yu¹, PENG Zixin¹, YAN Yuhan¹, XIANG Fengtao¹, WANG Jinsong¹,
LI Jianlong^{1,2}, ZHANG Zhiqing^{1,2}, SHEN Guanghui^{1,2}, HOU Xiaoyan^{1,2}

(1. College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Storage and Processing of Agricultural Products in Sichuan Province, Ya'an 625014, Sichuan, China)

Abstract: In order to provide reference for improving the quality stability and shelf life prediction of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. oil and *Zanthoxylum armatum* DC. oil, the flavor quality changes of the two oils during the storage process were studied. The Schaal oven method was used to study the changes in acid value, peroxide value, numbing substances and volatile flavor components of *Z. bungeanum* Maxim. oil and *Z. armatum* DC. oil within 35 d of accelerated oxidation. The results showed that the acid value of two oils both met the national limit standard (≤ 3 mgKOH/g) during the accelerated oxidation period, while the peroxide value of the two oils exceeded the national limit standard (≤ 0.25 g/100 g) after 15 d for *Z. bungeanum* Maxim. oil and 20 d for *Z. armatum* DC. oil. When *Z. bungeanum* Maxim. oil and *Z. armatum* DC. oil were oxidized for 10 d and 15 d, the loss rates of numbing substances and volatile flavor components were 5.86%, 10.42% and 35.07%, 70.01%, respectively. At the end of accelerated oxidation, the total amounts of numbing substances and volatile

flavor components in *Z. bungeanum* Maxim. oil and *Z. armatum* DC. oil were greatly reduced, the loss rates of numbing substances were 37.15% and 37.30%, and the loss rates of volatile flavor components were 82.03% and 89.08%, respectively. The principal component analysis

收稿日期: 2022-10-10; 修回日期: 2023-10-15

基金项目: 川菜发展研究中心基金项目(CC21Z28)

作者简介: 张宇(1999), 女, 硕士研究生, 研究方向为粮食加工理论与技术(E-mail) zhangyu2039@163.com。

通信作者: 侯晓艳, 讲师(E-mail) houxiaoyan106@163.com。

(PCA) of volatile flavor components found that the unoxidized oil could be clearly distinguished from the oxidized oil. During storage, the numbing substances and volatile flavor components in *Z. bungeanum* Maxim. oil and *Z. armatum* DC. oil have varying degrees of loss, and long-term storage is prone to oxidation and rancidity, which has a significant impact on the flavor quality of the product.

Key words: *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. oil; *Zanthoxylum armatum* DC. oil; accelerated oxidation; numbing substances; volatile flavor components

花椒(*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.)和藤椒(*Zanthoxylum armatum* DC.)均属于芸香科花椒属植物,广泛种植于我国西南、华南地区^[1-2]。在四川地区,花椒种植面积广、产量高,是重要的经济作物,花椒产业也是实现脱贫增收和乡村振兴的特色优势产业^[3]。花椒(藤椒)油是采用超临界 CO₂ 萃取、有机溶剂萃取等方法制得的具有麻味和香味的调味油^[4],常作为调味品添加到川菜、凉菜、火锅中^[5-6]。

麻味和香味是影响花椒油和藤椒油风味的重要因素,也是评价其质量的重要指标。然而,花椒油和藤椒油在储存过程中容易受到温度、光照、氧气等外界因素的影响,导致其风味发生劣变,品质降低^[7]。目前,已有部分学者对花椒油和藤椒油在储存期间麻味物质和挥发性香气成分分别进行研究,如:Sun 等^[7]研究了在储存 30 d 期间紫外照射和氧气暴露对花椒油风味稳定性的影响,结果发现,储存期间芳樟醇、柠檬烯、1,8-桉树脑、 β -月桂烯和 β -辛烯的浓度显著下降,而香芹酮、(E)-2-庚烯醛和芳樟醇氧化物的浓度呈增加趋势;张希等^[8]探究了在 4、25 °C 条件下避光和透光储存 3 个月后花椒油麻味物质的变化,结果发现,4 种储存条件下花椒油麻味都有所降低,其中 4 °C、避光条件最有利于花椒油的储存,麻味物质总量降低最少;程小雪等^[9]研究光照和温度对花椒油中柠檬烯和芳樟醇含量的影响时发现,在光照条件下储存 15 d 后,柠檬烯和芳樟醇损失率是避光条件下的 3 倍左右,并且还发现温度对花椒油中的香气成分也有较大影响,在同等条件下,40 °C 下储存花椒油中的柠檬烯和芳樟醇损失率是 2 °C 下储存的 10 倍左右;古明亮等^[10]发现罐存藤椒油在储存过程中,香麻味先逐步减弱后麻度开始降低。然而,花椒油和藤椒油在储存过程中麻味和香气的综合品质变化还未见报道。

Schaal 烘箱法是常用的加速油脂氧化方法之一,具有操作简单、耗时短、费用低的优点^[11-12]。通过 Schaal 烘箱法测定 60 °C 下油脂的储存时间,并根据温度与油脂货架寿命系数的关系,可外推出在

20 °C 条件下油脂储存的预期货架期^[13]。

本试验采用 Schaal 烘箱法加速氧化花椒油和藤椒油,考察加速氧化过程中其酸值、过氧化值的变化,并利用高效液相色谱法和气相色谱质谱联用法分别对花椒油和藤椒油中的麻味物质和挥发性风味成分进行测定,并结合气味活度值分析两种油中的关键性香气物质,最后利用主成分分析(PCA)探究加速氧化过程中两种油中挥发性风味成分变化规律,以期科学合理地控制花椒油和藤椒油氧化,提高其品质稳定性和预测其货架期提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

花椒油、藤椒油,取自花椒油生产加工企业;氢氧化钠、乙醚、异丙醇、酚酞、冰乙酸、三氯甲烷、碘化钾、硫代硫酸钠、可溶性淀粉,分析纯;甲醇、乙腈,色谱纯;羟基- α -山椒素、羟基- β -山椒素、羟基- γ -山椒素标准品(纯度 $\geq 98.00\%$);正十三烷(纯度 $\geq 99\%$)。

1.1.2 仪器与设备

ThermoUltimate 3000 高效液相色谱仪, Thermo 高速冷冻离心机, Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪, 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头, 101 型电热鼓风干燥箱。

1.2 试验方法

1.2.1 花椒油和藤椒油的 Schaal 烘箱法加速氧化试验

将花椒油和藤椒油置于 50 mL 透明塑料瓶中,每瓶装样量为 50 mL,各 21 瓶,并在(60 \pm 1)°C 下于电热鼓风干燥箱中敞口避光储存 35 d。每隔 24 h 对样品进行搅拌,并更换其在烘箱中的位置。每 5 d 收集一批样品,测定其酸值、过氧化值、麻味物质及挥发性风味成分,在全部指标测定完成前所有样品均需储存在 -20 °C 冰箱中。

1.2.2 油脂质量指标测定

酸值测定参照 GB 5009.229—2016;过氧化值测定参照 GB 5009.227—2016。

1.2.3 油脂中麻味物质含量测定

参考文献[14]采用高效液相色谱法对花椒油和藤椒油中主要麻味物质(羟基- α -山椒素、羟基- β -山椒素、羟基- γ -山椒素)进行检测,采用外标法定量分析。

样品前处理:样品混匀后,准确称取1.000 0 g(精确至0.000 1 g)于50 mL离心管中,加入8 mL甲醇,涡旋振荡提取1 min,再超声浸提10 min,以4 000 r/min离心10 min,取上清液转入25 mL棕色容量瓶中,残余物每次用8 mL甲醇提取两次,将3次提取的上清液合并于25 mL容量瓶中,并用甲醇定容,摇匀,得到样品溶液。将样品溶液用0.22 μ m有机滤膜过滤,于-20 $^{\circ}$ C冷冻保藏,待高效液相色谱检测。

高效液相色谱条件:Thermo scientific C18 色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m);DAD检测器;流动相A为超纯水,B为乙腈,采用梯度洗脱,洗脱程序见表1;检测波长268 nm;柱温35 $^{\circ}$ C;流速1 mL/min;进样量10.00 μ L。

表1 流动相梯度洗脱程序

时间/min	A/%	B/%
5	65	35
10	60	40
35	50	50
45	65	35

1.2.4 油脂中挥发性风味成分测定

参考文献[15]采用顶空固相微萃取(HS-SPME)结合气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对花椒油和藤椒油中挥发性风味成分进行测定。

HS-SPME:准确称取5.0 g样品于20 mL顶空瓶内,同时加入20 μ L 21.36 μ g/ μ L的正十三烷作为内标,加盖密封,置于70 $^{\circ}$ C水浴锅中平衡15 min后,将老化好的萃取纤维头插入顶空瓶中,吸附40 min,将吸附后的萃取纤维头取出后立即插入GC进样口,在250 $^{\circ}$ C条件下解吸5 min,进行GC-MS分析。

GC条件:HP-5MS弹性石英毛细管色谱柱(30 mm \times 0.25 μ m \times 0.25 μ m);载气为He;进样口温度250 $^{\circ}$ C;进样方式为不分流进样;流速1.0 mL/min;柱初始温度为40 $^{\circ}$ C,保持2 min,以4 $^{\circ}$ C/min升至160 $^{\circ}$ C,最后以10 $^{\circ}$ C/min升至250 $^{\circ}$ C,保持5 min。

MS条件:EI离子源,离子源温度230 $^{\circ}$ C,四极杆温度150 $^{\circ}$ C,扫描范围40~550 u。

定性定量分析:利用Agilent MSD化学工作站和NIST 11质谱库进行匹配,报道匹配度大于80%的化合物,采用内标法进行定量。

1.2.5 油脂中关键性香气物质分析

采用气味活度值(OAV)法对花椒油和藤椒油的关键性风味物质进行分析,挥发性风味成分的OAV能够表示该物质在香气中起作用的强度,OAV大于1则代表该物质在整体风味中发挥作用,OAV值大说明该物质对总体香气的贡献越大^[16-17]。OAV计算公式^[18]见式(1)。

$$V_{OA} = C/T \quad (1)$$

式中: V_{OA} 为OAV值; C 为该挥发性风味物质的质量浓度, μ g/g; T 为该挥发性风味物质在水中的气味阈值,mg/kg。

1.2.6 数据分析

试验数据用Excel 2019进行初步整理与计算,用Origin 18.0绘图,用SPSS 27.0进行差异显著性分析和相关性分析。

2 结果与分析

2.1 加速氧化过程中油脂酸值和过氧化值的变化

花椒油和藤椒油在加速氧化过程中酸值和过氧化值的变化如图1所示。

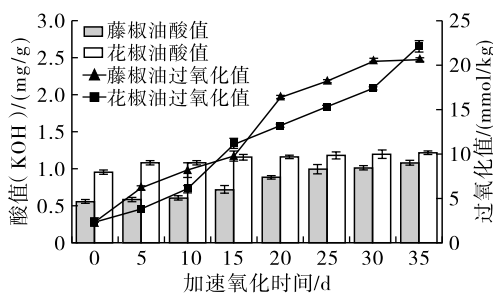


图1 花椒油和藤椒油在加速氧化过程中酸值和过氧化值的变化

由图1可看出,在整个加速氧化过程中,花椒油和藤椒油酸值呈现平稳上升趋势,这可能是由于受温度、氧气、湿度等因素的影响,部分花椒油和藤椒油氧化水解生成游离脂肪酸所致^[19]。加速氧化结束时,花椒油的酸值(KOH)为1.22 mg/g,藤椒油的酸值(KOH)为1.08 mg/g,均未超出GB 2716—2018中食用植物油(包括调和油)酸值(KOH)小于或等于3 mg/g的限量标准。

由图1可看出,花椒油和藤椒油初始过氧化值相近,且加速氧化期间的过氧化值显著上升($p < 0.05$)。花椒油在加速氧化15 d时过氧化值增加到11.04 mmol/kg,藤椒油在加速氧化20 d时过氧化值增长至16.34 mmol/kg,均超出GB 2716—2018中食用植物油(包括调和油)过氧化值小于或等于0.25 g/100 g(9.85 mmol/kg)的限量标准。35 d加速氧化结束时,花椒油和藤椒油过氧化值分别增长至22.11 mmol/kg和20.35 mmol/kg,较初始分别增加了825.1%和806.1%。

2.2 加速氧化过程中油脂麻味物质含量变化

量的变化如表2所示。

加速氧化过程中花椒油和藤椒油中麻味物质含

表2 加速氧化过程中花椒油和藤椒油中麻味物质含量的变化

油脂	加速氧化时间/d	羟基- α -山椒素/(mg/g)	羟基- β -山椒素/(mg/g)	羟基- γ -山椒素/(mg/g)	总量/(mg/g)
花椒油	0	6.72 ± 0.02 ^a	0.30 ± 0.00 ^f	0.49 ± 0.00 ^a	7.51 ± 0.01 ^a
	5	6.67 ± 0.10 ^a	0.31 ± 0.01 ^f	0.48 ± 0.01 ^{ab}	7.46 ± 0.12 ^a
	10	6.29 ± 0.01 ^b	0.32 ± 0.00 ^e	0.45 ± 0.04 ^{bc}	7.07 ± 0.04 ^b
	15	6.12 ± 0.01 ^c	0.36 ± 0.00 ^d	0.45 ± 0.02 ^{bc}	6.93 ± 0.02 ^b
	20	5.23 ± 0.14 ^d	0.40 ± 0.01 ^c	0.42 ± 0.01 ^c	6.05 ± 0.15 ^d
	25	5.30 ± 0.06 ^d	0.46 ± 0.00 ^a	0.42 ± 0.00 ^c	6.19 ± 0.07 ^c
	30	4.64 ± 0.02 ^e	0.46 ± 0.00 ^a	0.35 ± 0.00 ^d	5.45 ± 0.02 ^e
	35	3.99 ± 0.07 ^f	0.43 ± 0.01 ^b	0.30 ± 0.00 ^e	4.72 ± 0.08 ^f
藤椒油	0	11.01 ± 0.24 ^a	0.37 ± 0.01 ^c	0.04 ± 0.00 ^b	11.42 ± 0.25 ^a
	5	10.71 ± 0.13 ^b	0.44 ± 0.01 ^a	0.04 ± 0.00 ^b	11.19 ± 0.13 ^a
	10	9.96 ± 0.21 ^c	0.42 ± 0.04 ^b	0.04 ± 0.00 ^b	10.41 ± 0.24 ^b
	15	9.80 ± 0.07 ^c	0.38 ± 0.00 ^c	0.05 ± 0.02 ^a	10.23 ± 0.09 ^b
	20	8.96 ± 0.08 ^d	0.35 ± 0.00 ^d	0.04 ± 0.00 ^b	9.35 ± 0.07 ^c
	25	8.49 ± 0.11 ^e	0.35 ± 0.00 ^d	0.04 ± 0.00 ^b	8.87 ± 0.12 ^d
	30	8.42 ± 0.15 ^e	0.36 ± 0.01 ^d	0.04 ± 0.00 ^b	8.82 ± 0.16 ^d
	35	6.84 ± 0.10 ^f	0.29 ± 0.00 ^e	0.03 ± 0.00 ^c	7.16 ± 0.10 ^e

注:同一油脂同列不同字母表示差异显著($p < 0.05$)

由表2可看出,羟基- α -山椒素、羟基- β -山椒素、羟基- γ -山椒素在花椒油和藤椒油中均被检出,其中,羟基- α -山椒素是含量最高的麻味物质,这与Zhao等^[5]的研究结果一致。在加速氧化35 d内,花椒油中羟基- α -山椒素含量从6.72 mg/g显著降低至3.99 mg/g($p < 0.05$),藤椒油中的羟基- α -山椒素含量从11.01 mg/g显著降低至6.84 mg/g,损失率分别为40.63%和37.87%。羟基- α -山椒素通过激活瞬时电位给人体带来刺痛和麻的感受,因此其含量的显著降低会对花椒油和藤椒油的麻味强度产生直接影响^[20]。从表2还可看出,花椒油中的羟基- β -山椒素在加速氧化的0~25 d内,出现了缓慢增加的现象,这可能是由于

羟基- α -山椒素结构不稳定,发生了同分异构转化,生成了结构更加稳定的羟基- β -山椒素^[21]。而藤椒油中羟基- β -山椒素含量在加速氧化过程中含量先升高后降低的原因有待进一步分析。花椒油在加速氧化10 d时,麻味物质总量损失率为5.86%,藤椒油在加速氧化15 d时,麻味物质总量损失率为10.42%。加速氧化结束时,花椒油和藤椒油中麻味物质总量均显著降低($p < 0.05$),损失率分别为37.15%和37.30%,损失率接近。

2.3 加速氧化过程中油脂挥发性风味成分含量变化

挥发性风味成分是评价花椒油和藤椒油感官品质的重要指标。表3和表4分别为加速氧化过程中花椒油和藤椒油中挥发性风味成分含量的变化。

表3 加速氧化过程中花椒油中挥发性风味成分含量的变化

类别	化合物	含量/($\mu\text{g/g}$)							
		0 d	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d	35 d
烯烃类	D-柠檬烯	194.16	162.35	88.98	34.14	14.98	11.26	8.15	4.81
	月桂烯	80.63	61.37	35.41	11.84	4.93	4.15	3.74	2.83
	(+)-4-萜烯	27.73	20.84	11.66	4.14	2.15	1.60	1.34	0.98
	罗勒烯	26.97	23.23	13.77	5.19	3.05	2.21	2.06	1.57
	桉烯	19.92	13.30	6.79	2.16	0.93	0.82	0.60	0.46
	3,4-二甲基-2,4,6-辛三烯	14.01	13.05	7.18	-	4.25	2.14	-	2.14
	萜品烯	8.28	6.41	3.76	1.32	0.93	0.71	0.54	0.51
	α -水芹烯	5.40	4.36	2.66	1.12	-	-	-	-
	2-萜烯	3.98	4.49	1.76	1.46	0.89	0.44	0.39	-
	萜品油烯	3.68	2.96	1.91	0.86	-	-	-	-
	α -蒎烯	2.75	1.59	0.76	-	-	-	-	-
	石竹烯	2.30	3.46	3.01	1.73	1.64	1.39	1.07	1.11

续表 3

类别	化合物	含量/($\mu\text{g/g}$)							
		0 d	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d	35 d
烯烴类	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]六-2-烯	2.01	1.66	1.11	0.78	-	0.44	0.45	0.38
	γ -榄香烯	-	-	-	1.52	-	-	-	0.83
	葎草烯	-	2.25	1.74	0.90	0.78	0.72	0.62	0.53
	γ -衣兰油烯	-	1.84	-	0.88	0.85	0.72	0.33	-
	β -胡椒烯	-	-	3.54	-	-	1.54	-	0.91
酯类	乙酸芳樟酯	139.97	168.49	141.32	88.17	83.61	63.96	64.05	61.92
	乙酸松油酯	10.92	14.79	13.03	-	8.74	7.34	6.56	7.18
	乙酸香叶酯	5.52	7.03	6.01	3.69	2.83	3.43	3.08	3.30
	丙酸香叶酯	-	-	-	-	-	-	-	2.80
	乙酸橙花酯	-	7.15	-	-	-	-	-	-
醛类	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	2.58	-	-	0.85	2.00	1.72	2.22	2.64
	(<i>E,E</i>)-2,4-己二烯醛	1.90	0.83	0.51	0.39	0.48	0.39	0.52	0.58
醇类	芳樟醇	92.07	88.15	65.09	38.12	30.11	21.60	21.82	17.60
	α -松油醇	9.80	12.01	10.03	4.68	4.54	3.49	3.95	3.86
酮类	左旋香芹酮	4.26	5.77	4.96	2.49	2.37	1.81	2.81	2.89
其他	花椒油素	8.16	9.03	8.10	4.55	4.53	3.83	3.27	-

注: -表示未检出。下同

表 4 加速氧化过程中藤椒油中挥发性风味成分含量的变化

类别	化合物	含量/($\mu\text{g/g}$)							
		0 d	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d	35 d
烯烴类	<i>D</i> -柠檬烯	310.40	189.07	131.24	37.03	25.50	10.31	7.55	2.87
	桉烯	160.53	68.68	48.56	8.99	4.92	1.58	1.51	0.42
	月桂烯	82.00	47.60	33.12	7.13	4.48	2.04	1.93	1.25
	(<i>Z</i>)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	25.15	15.54	10.74	3.30	2.37	1.20	0.89	0.56
	石竹烯	17.46	15.47	10.80	11.36	9.83	9.80	7.30	7.18
	1-甲基-3-(1-甲基乙基)-环己烯	14.53	-	-	-	-	-	-	-
	萜品烯	13.37	7.62	5.12	1.46	1.08	0.64	0.39	0.36
	广藿香烯	12.91	15.10	9.33	-	-	-	-	-
	α -水芹烯	9.70	5.16	3.15	-	-	-	-	-
	葎草烯	8.75	11.56	6.03	7.56	7.10	6.24	5.26	4.66
	蒎烯	8.40	-	-	-	-	-	-	-
	α -蒎烯	8.30	5.73	4.09	1.04	0.68	0.38	-	-
	β -胡椒烯	8.00	-	7.92	7.20	6.41	5.11	-	2.83
	2-萜烯	6.50	4.28	3.78	-	-	-	-	-
	1,5,5-三甲基-6-亚甲基-环己烯	4.45	4.81	3.62	3.17	2.75	-	-	-
	γ -衣兰油烯	2.08	2.84	1.73	1.43	1.31	1.09	0.65	0.84
	罗勒烯	-	-	-	-	-	-	-	0.40
	(+)-4-萜烯	-	-	-	-	-	-	0.61	-
	胡椒烯	-	3.59	2.52	2.35	2.20	-	-	-
	别香橙烯	-	1.06	-	-	-	-	-	-
(+)-香橙烯	-	-	-	-	-	-	0.16	-	

续表 4

类别	化合物	含量/($\mu\text{g/g}$)							
		0 d	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d	35 d
醇类	芳樟醇	1 169.16	956.04	758.38	433.25	344.27	255.37	191.06	151.03
	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-顺式环己醇	17.30	-	9.38	-	-	-	-	-
	橙花叔醇	4.52	5.63	3.25	4.05	4.44	3.15	2.71	2.49
	4-萜烯醇	-	15.03	11.53	-	-	4.40	2.89	2.52
	α -松油醇	-	15.55	15.88	12.54	12.32	11.37	8.27	7.17
醛类	桉油烯醇	-	-	-	-	-	-	1.36	-
	(<i>E,E</i>)-2,4-己二烯醛	-	-	-	0.82	0.93	0.98	0.70	0.85
	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	-	-	-	1.18	2.65	2.71	2.26	2.58
烷烃类	[(1 <i>S</i>)-(1 α ,2 β ,4 β)]-1-乙基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙烯基)-环己烷	15.82	19.60	13.53	11.84	11.14	10.18	8.71	8.35
	正十六烷	1.20	1.88	1.09	1.85	2.89	2.83	1.26	1.35
酯类	乙酸芳樟酯	46.14	42.40	34.18	25.54	21.24	18.78	14.53	14.11
其他	δ -杜松烯	4.52	5.32	3.59	2.69	2.27	2.04	1.39	1.43
	花椒油素	1.74	-	1.56	-	-	-	-	-

从表 3 可知,在整个加速氧化过程中,花椒油中共鉴定出 6 类 28 种挥发性风味物质,包括烯炔类 17 种、酯类 5 种、醛类 2 种、醇类 2 种、酮类 1 种和其他物质 1 种。未加速氧化的花椒油中挥发性风味成分总量为 667.00 $\mu\text{g/g}$,其中烯炔类物质含量最高,为 391.83 $\mu\text{g/g}$,占挥发性风味成分总量的 58.74%,其次是酯类(156.41 $\mu\text{g/g}$)和醇类(101.88 $\mu\text{g/g}$),分别占 23.45% 和 15.27%,3 类物质总量占比为 97.46%。*D*-柠檬烯、乙酸芳樟酯、芳樟醇和月桂烯在未加速氧化的花椒油中含量较高,其中 *D*-柠檬烯和月桂烯赋予了花椒油柑橘香、柠檬香和薄荷香^[22],芳樟醇为花椒油的木香、甜味和花香作出贡献^[23],而乙酸芳樟酯具有类似铃兰、薰衣草等的幽雅香气^[24],4 种风味物质在未加速氧化的花椒油中含量为 506.83 $\mu\text{g/g}$,占比高达 75.99%。

在加速氧化 10 d 时,花椒油中挥发性风味物质损失率达到 35.07%,在加速氧化结束时,花椒油中的挥发性风味物质总量减少至 119.85 $\mu\text{g/g}$,损失率高达 82.03%,其中 *D*-柠檬烯、乙酸芳樟酯、芳樟醇和月桂烯 4 种物质总量减少至 87.16 $\mu\text{g/g}$,损失率为 82.80%。此外,花椒油中含量最高的挥发性风味物质由烯炔类变为酯类,占总量的 62.75%。

由表 4 可知,在整个加速氧化过程中,藤椒油中共鉴定出 6 类 34 种挥发性风味物质,包括烯炔类 21 种、醇类 6 种、醛类 2 种、烷烃类 2 种、酯类 1 种和其他物质 2 种。未加速氧化的藤椒油中挥发性风味成分总量为 1 952.91 $\mu\text{g/g}$,高于花椒油。其中:醇

类物质含量最高,为 1 190.98 $\mu\text{g/g}$,占挥发性风味成分总量的 60.98%;其次是烯炔类,含量为 692.52 $\mu\text{g/g}$,占 35.46%,与醇类物质合计占比达 96.44%。与花椒油不同,芳樟醇、*D*-柠檬烯、桉烯和月桂烯是未加速氧化的藤椒油中含量较高的挥发性风味物质,4 种物质总量为 1 722.09 $\mu\text{g/g}$,含量占比为 88.18%。其中,桉烯为藤椒油的松脂味作出了贡献^[25]。

在加速氧化 15 d 时,藤椒油中挥发性风味物质总量损失率达到 70.01%,加速氧化结束时,藤椒油中的挥发性风味物质总量减少至 213.23 $\mu\text{g/g}$,损失率为 89.08%,其中芳樟醇、*D*-柠檬烯、桉烯和月桂烯的总量减少至 155.57 $\mu\text{g/g}$,损失率为 90.97%。

2.4 加速氧化过程中花椒油和藤椒油中挥发性风味成分的 OAV

表 5、表 6 分别为加速氧化过程中花椒油和藤椒油中挥发性风味成分的 OAV 变化情况。

由表 5、表 6 可知,表中列出的花椒油中 13 种风味物质和藤椒油中 11 种风味物质 OAV 均大于 1,说明表中所列物质对于花椒油和藤椒油的整体风味发挥了作用。

在未加速氧化的花椒油中,芳樟醇和月桂烯两种香气成分 OAV > 1 000,*D*-柠檬烯、罗勒烯、 α -水芹烯和乙酸芳樟酯 4 种成分 100 < OAV < 1 000。而在未加速氧化的藤椒油中,OAV > 1 000 的物质分别有 *D*-柠檬烯、月桂烯和芳樟醇,100 < OAV < 1 000 有石竹烯、桉烯和 α -水芹烯。以上物质对两种油脂的整体香气贡献较大。

加速氧化结束时,花椒油中 OAV > 100 的挥发性风味物质仅有芳樟醇,藤椒油中仅有芳樟醇和石竹烯,这可能与加速氧化期间花椒油和藤椒油风味物质大量损失有关。

表5 加速氧化过程中花椒油中挥发性风味成分的 OAV

化合物	阈值/(mg/kg)	OAV							
		0 d	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d	35 d
D-柠檬烯	0.2	970.80	811.76	444.92	170.69	74.92	56.31	40.74	24.07
月桂烯	0.045	1 791.82	1 363.70	786.85	263.12	109.65	92.25	83.01	62.83
罗勒烯	0.034	793.21	683.36	405.00	152.69	89.65	65.05	60.71	46.29
桉烯	0.98	20.33	13.58	6.93	2.21	0.95	0.84	0.61	0.47
α -水芹烯	0.04	135.12	108.89	66.58	28.11	-	-	-	-
萜品油烯	0.2	18.40	14.80	9.55	4.30	-	-	-	-
α -蒎烯	0.19	14.46	8.38	4.02	-	-	-	-	-
石竹烯	0.064	36.00	54.08	47.11	27.09	25.64	21.74	16.75	17.36
(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.1	25.81	-	-	8.55	20.00	17.18	22.18	26.38
芳樟醇	0.037	2 488.47	2 382.38	1 759.26	1 030.32	813.86	583.72	589.81	475.78
α -松油醇	1.2	8.17	10.01	8.36	3.90	3.78	2.91	3.30	3.22
乙酸香叶酯	0.15	36.81	46.88	40.05	24.58	18.85	22.90	20.55	22.02
乙酸芳樟酯	1	139.97	168.49	141.32	88.17	83.61	63.96	64.05	61.92

注:表中阈值通过查阅文献[26-29]获得,对无法查询到气味阈值的挥发性风味物质未做分析。下同

表6 加速氧化过程中藤椒油中挥发性风味成分的 OAV

化合物	阈值/(mg/kg)	OAV							
		0 d	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d	35 d
D-柠檬烯	0.2	1 552.00	945.35	656.22	185.16	127.52	51.55	37.77	14.35
月桂烯	0.045	1 822.21	1 057.71	736.08	158.42	99.47	45.37	42.86	27.74
罗勒烯	0.034	-	-	-	-	-	-	-	11.90
桉烯	0.98	163.80	70.08	49.55	9.17	5.02	1.61	1.54	0.43
α -水芹烯	0.04	242.42	129.00	78.70	-	-	-	-	-
α -蒎烯	0.19	43.70	30.18	21.53	5.45	3.59	2.01	-	-
石竹烯	0.064	272.88	241.68	168.69	177.47	153.53	153.13	114.14	112.17
(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.1	-	-	-	11.85	26.50	27.08	22.56	25.75
芳樟醇	0.037	31 598.90	25 838.91	20 496.68	11 709.54	9 304.51	6 901.89	5 163.69	4 081.84
α -松油醇	1.2	-	12.96	13.23	10.45	10.27	9.47	6.89	5.97
乙酸芳樟酯	1	46.14	42.40	34.18	25.54	21.24	18.78	14.53	14.11

2.5 加速氧化过程中挥发性风味成分的主成分分析

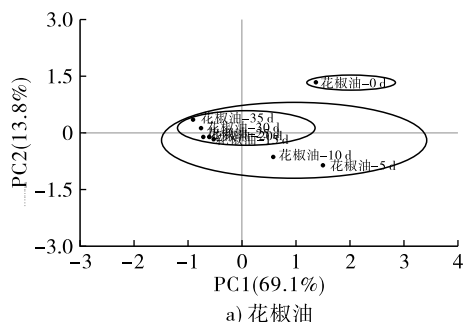
花椒油和藤椒油在加速氧化过程中挥发性风味成分含量的 PCA 分值图如图 2 所示。

由图 2a 可知,PC1 和 PC2 的贡献率分别为 69.1% 和 13.8%,累积贡献率为 82.9%,这表明这两个主成分能代表整个加速氧化期间花椒油挥发性风味物质数据集的绝大部分信息^[30]。其中:4-甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]六-2-烯、 α -蒎烯、桉烯、月桂烯、 α -水芹烯、(+)-4-萜烯、D-柠檬烯、罗勒烯、萜品油烯、2-萜烯、芳樟醇、3,4-二甲基-2,4,6-辛三烯、 α -松油醇、左旋香芹酮、乙酸芳樟酯、乙酸香叶酯、石竹烯等 17 种物质

对第一主成分有较大贡献(载荷图略)。PCA 模型能有效区分花椒油的氧化程度,未氧化的新鲜花椒油与加速氧化的花椒油区分明显,并且加速氧化 15 d 的样品与加速氧化 5 d 和 10 d 的样品区分明显。说明在加速氧化 15 d 时花椒油的风味发生了明显变化,这与花椒油在加速氧化 15 d 时过氧化值超出国标限量,且呈快速增加趋势印证。

由图 2b 可知,PC1 和 PC2 的贡献率分别为 60.1% 和 18.1%,累积贡献率为 78.2%,说明这两个主成分能反映藤椒油风味变化的整体信息。对 PC1 贡献率较高的挥发性风味成分有 11 种,分别是 α -蒎烯、桉烯、月桂烯、 α -水芹烯、2-萜烯、D-柠檬烯、(Z)-3,7-

二甲基-1,3,6-十八烷三烯、芳樟醇、石竹烯、 γ -衣兰油烯、广藿香烯(载荷图略)。与花椒油相似,加速氧化的藤椒油可被显著分为3类,即未加速氧化的藤椒油单独分为一类,加速氧化5 d的藤椒油单独分为



一类,而加速氧化10~35 d的藤椒油为一类。

花椒油和藤椒油 PCA 图进一步验证了通过挥发性风味成分的组成和含量对油脂氧化程度进行区分的有效性和可靠性。

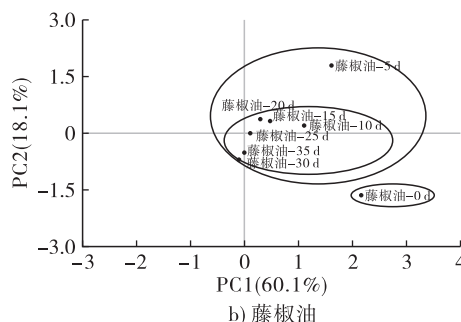


图2 花椒油和藤椒油在加速氧化过程中挥发性风味成分含量的 PCA 分值图

3 结论

对花椒油和藤椒油在加速氧化期间(0~35 d)酸值、过氧化值及风味成分变化进行分析,结果表明:加速氧化期间,两种油脂的酸值均未超出国家限定标准,而花椒油和藤椒油的过氧化值分别在加速氧化15 d和20 d超标。花椒油在加速氧化10 d时,麻味物质总量损失率为5.86%,挥发性风味成分总量损失率为35.07%,加速氧化结束时,二者损失率分别为37.15%和82.03%。藤椒油在加速氧化15 d时,麻味物质总量损失率为10.42%,挥发性风味成分总量损失率为70.01%,加速氧化结束时,二者损失率分别为37.30%和89.08%。挥发性风味成分的主成分分析显示未加速氧化的油与加速氧化后的油区分明显。

参考文献:

[1] 赵强,徐未芳,王桂林,等.花椒油树脂提取工艺及其生物活性研究进展[J].粮食与油脂,2021,34(1):4-6,15.

[2] 齐景梁,高必兴,周娟,等.高效液相色谱法和紫外-可见分光光度法测定竹叶花椒中2种主要成分的含量[J].中国药业,2021,30(1):52-56.

[3] 叶萌.四川花椒产业发展现状及展望[J].中国农村科技,2020(9):70-73.

[4] 赵志峰.汉源花椒风味物质研究及花椒油生产工艺优化[D].成都:四川大学,2005.

[5] 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): C1516-C1522.

[6] 牛文婧,田洪磊,詹萍.基于主成分分析的花椒油香气质量评价模型的构建[J].食品工业科技,2019,40(17):263-269,275.

[7] SUN J, SUN B, REN F, et al. Effects of storage conditions

on the flavor stability of fried pepper (*Zanthoxylum bungeanum*) oil [J/OL]. Foods, 2021, 10(6): 1292 [2022-10-10]. <https://doi.org/10.3390/foods10061292>.

[8] 张希,靳岳,赵志峰,等.花椒油在贮藏过程中麻味强度及麻味物质的变化研究[J].中国调味品,2018,43(3):23-27.

[9] 程小雪,袁永俊,胡丽丽,等.贮藏条件对花椒调味油中柠檬烯和芳樟醇含量的影响[J].食品科学,2014,35(18):258-261.

[10] 古明亮,周远兵,李国琼,等.罐存藤椒油全年品质变化规律的研究[J].现代食品,2016(20):101-103.

[11] 施富来.油脂食品的加速贮藏试验法[J].食品工业科技,1980,1(4):13-14.

[12] SHAHIDI F. 贝雷油脂化学与工艺学:5卷[M].6版.王兴国,金青哲.译.北京:中国轻工业出版社,2016:421-422.

[13] 吴雪辉,周薇,李昌宝,等.茶油的氧化稳定性研究[J].中国粮油学报,2008,23(3):96-99.

[14] CHENG J, KE J, HOU X, et al. Changes in qualities of dried *Zanthoxylum armatum* DC. at different storage methods [J/OL]. Food Packag Shelf Life, 2021, 29: 100716 [2022-10-10]. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100716>.

[15] 张玉霖,周亮,陈莉,等.顶空固相微萃取结合GC-MS分析花椒油香气成分[J].食品研究与开发,2019,40(1):173-178.

[16] WANG Y, ZHAO J, XU F, et al. GC-MS, GC-O and OAV analyses of key aroma compounds in Jiaozi Steamed Bread[J]. Grain Oil Sci Technol, 2020, 3(1): 9-17.

[17] NI R, WANG P, ZHAN P, et al. Effects of different frying temperatures on the aroma profiles of fried mountain pepper (*Litsea cubeba* (Lour.) Pers.) oils and characterization of their key odorants [J/OL]. Food Chem, 2021, 357: 129786 [2022-10-10]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129786>.

- doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129786.
- [18] 王思思. 我国不同产地红花椒挥发性物质及香气特征分析[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- [19] 马芸, 杨成, 嘉寇特, 等. 奇亚籽油储藏稳定性研究及货架期预测[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(12): 150-155.
- [20] WATANABE T, TERADA Y. Food compounds activating thermosensitive TRP channels in Asian herbal and medicinal foods [J]. J Nutr Sci Vitaminol, 2015, 61 (Suppl): S86-S88.
- [21] 方正, 高海燕, 赵镭, 等. 花椒油树脂加速贮藏期间麻味物质组成及麻感变化[J]. 中国调味品, 2019, 44(8): 1-6, 12.
- [22] 胡梓妍, 刘伟, 何双, 等. 基于HS-SPME-GC-MS法分析3种金橘的香气挥发性成分[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 176-184.
- [23] 李锦, 刘玉兰, 徐晨辉, 等. 花椒风味油的制取及品质研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(2): 24-31.
- [24] 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.
- [25] 张群琳, 李贵节, 程玉娇, 等. 冷磨橙皮油生产工艺中离心废水与精油的挥发性物质差异分析[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(23): 214-221.
- [26] 孙宝国, 陈海涛. 食用调香术[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [27] 陈磊. 泡姜关键挥发性风味物质的鉴定及形成机理研究[D]. 成都: 西华大学, 2021.
- [28] 郝旭东, 张盛贵, 王倩文, 等. 四个不同地区大红袍花椒主体风味物质分析研究及香气评价[J]. 食品与发酵科技, 2021, 57(4): 63-74.
- [29] 高露, 赵镭, 史波林, 等. GC-MS结合气味活度值分析红花椒油的关键香气物质特征[J/OL]. 食品与发酵工业, 2023: 1-9[2022-10-10]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.034195>
- [30] GU H W, YIN X L, MA Y X, et al. Differentiating grades of Xihu Longjing teas according to the contents of ten major components based on HPLC-DAD in combination with chemometrics[J/OL]. LWT-Food Sci Technol, 2020, 130: 109688[2022-10-10]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109688>.
-
- (上接第9页)
- [18] ZACHEO G, CAPPELLO M S, GALLO A, et al. Changes associated with post-harvest ageing in almond seeds[J]. LWT-Food Sci Technol, 2000, 33(6): 415-423.
- [19] 宋二立, 刘玉兰, 朱文学, 等. 原料品质和制油方法对油莎豆油综合品质的影响[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(3): 99-103, 126.
- [20] 毛锐, 王欣, 成实, 等. 基于油脂过氧化值的脂质氧化诱导期分析及货架期预测[J]. 中国油脂, 2018, 43(8): 94-99.
- [21] 李波. 小麦胚芽脂质快速酸败机制及稳定化研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2017.
- [22] 郑畅, 杨湄, 周琦, 等. 微波预处理对葵花籽油和红花椒油品质的影响[J]. 中国油脂, 2016, 41(7): 39-42.
- [23] ÖZCAN M M, AL-JUHAIMI F, GHAFOOR K, et al. Effect of heating process on oil yield and fatty acid composition of wheat germ [J]. Qual Assur Saf Crops Foods, 2015, 7(4): 517-520.
- [24] 严俊安, 朱李佳, 于微, 等. 微波加热对食用油品质及脂肪酸成分的影响[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(3): 110-115.
- [25] GUO T, WAN C, HUANG F, 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/OL]. LWT-Food Sci Technol, 2021, 141: 110915[2022-10-10]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.110915>.
- [26] 王智. 制油过程对牡丹籽油的脂质伴随物及其品质的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2022.
- [27] POLTRONIERI P, SANTINO A, CIARMIELLO L F, et al. Application of microwave and RF in food processing, microorganisms and pest control [C]//2015 IEEE 15th Mediterranean Microwave Symposium (MMS). New York: IEEE, 2016: 1-4.
- [28] PATRICIA C M, BIBIANA D Y, JOSÉ P M. Evaluation of microwave technology in blanching of broccoli (*Brassica oleracea* L. var *botrytis*) as a substitute for conventional blanching[J]. Procedia Food Sci, 2011, 1: 426-432.
- [29] 罗凡, 陈志吉, 蓝丽丽, 等. 加热对油茶籽油及饼粕总酚及其抗氧化能力的影响[J]. 林业科学, 2020, 56(2): 61-68.
- [30] MENÉNDEZ-CARREÑO M, ANSORENA D, ASTIASARÁN I, et al. Determination of non-polar and mid-polar monomeric oxidation products of stigmaterol during thermo-oxidation[J]. Food Chem, 2010, 122(1): 277-284.
- [31] XU G, GUAN L, SUN J, et al. Oxidation of cholesterol and beta-sitosterol and prevention by natural antioxidants [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(19): 9284-9292.
- [32] LEAL-CASTAÑEDA E J, INCHINGOLO R, CARDENIA V, et al. Effect of microwave heating on phytosterol oxidation [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(22): 5539-5547.
- [33] 孔凡, 杨晨, 雷芬芬, 等. 微波预处理对压榨南瓜籽油品质的影响[J]. 中国油脂, 2021, 46(11): 1-6.