

# 花椒调味油加工过程中品质变化分析

李航<sup>1,2</sup>, 孙婧譞<sup>1,2</sup>, 秦泽宇<sup>1,2</sup>, 李云<sup>3</sup>, 廖振宇<sup>4</sup>, 何新益<sup>1,2</sup>

(1. 天津农学院食品科学与生物工程学院, 天津 300392; 2. 天津市农副产品深加工技术工程中心, 天津 300392; 3. 贵州布依丽吉油茶实业有限公司, 贵州 兴义 552306; 4. 谱尼测试科技(天津)有限公司, 天津 300392)

**摘要:**为确定花椒调味油加工过程中的关键控制点,于花椒调味油生产企业现场取样,对浸提前(大豆油)、加热(180℃大豆油)、浸提24 h、浸提72 h、板框过滤、澄清、成品等7个工序间油样的基本理化指标(色泽、酸值、过氧化值、脂肪酸组成及含量、酰胺类化合物含量)及挥发性风味物质进行监测。结果表明:加工过程中随着花椒色素的溶出 $a^*$ 值总体呈下降趋势,酸值整体呈上升趋势,过氧化值在整个加工过程中呈波动趋势,酰胺类化合物含量呈先平缓后下降趋势,脂肪酸组成基本无差异;大豆油中检出8种挥发性风味物质,花椒调味油中检出13种挥发性风味物质,大豆油中以醛类化合物为主,花椒调味油中以醇类和烯炔类化合物为主,花椒调味油加工过程中各样品间气味差异较明显,在浸提及澄清过程中芳樟醇及柠檬烯等花椒调味油的重要呈味物质有一定程度损失,板框过滤对花椒调味油整体风味影响不大。由此可知,原料选择、浸提时间、过滤及澄清等工序为花椒调味油加工过程中关键控制点。

**关键词:**花椒调味油;脂肪酸;挥发性风味物质;酰胺类化合物

中图分类号:TQ641;TS201.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)07-0029-06

## Analysis of quality change of *Zanthoxylum* flavoring oil during processing

LI Hang<sup>1,2</sup>, SUN Jingxuan<sup>1,2</sup>, QIN Zeyu<sup>1,2</sup>, LI Yun<sup>3</sup>, LIAO Zhenyu<sup>4</sup>, HE Xinyi<sup>1,2</sup>

(1. College of Food Science and Biotechnology, Tianjin Agriculture University, Tianjin 300392, China; 2. Tianjin Engineering and Technology Research Center of Agricultural Products Processing, Tianjin 300392, China; 3. Guizhou Buyiliji Oil Tea Industry Co., Ltd., Xingyi 552306, Guizhou, China; 4. PONY Testing Technology (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300392, China)

**Abstract:** In order to determine the critical control points in the processing of *Zanthoxylum* flavoring oil, samples were taken on site at *Zanthoxylum* flavoring oil production enterprises, including before extraction (soybean oil), heating (180℃ soybean oil), extraction time of 24 h, extraction time of 72 h, plate and frame filtration, clarification, and finished products, and the basic physicochemical indexes (color, acid value, peroxide value, composition and content of fatty acids, amides content) and volatile flavor substances of the samples were monitored. The results showed that during the processing of flavoring oil, the  $a^*$  value generally decreased with the dissolution of *Zanthoxylum* pigment, the acid value generally increased, the peroxide value fluctuated, the amides content leveled off and then decreased, and there was no difference in the composition of fatty acids. Eight volatile flavor substances were detected in soybean oil, and thirteen volatile flavor substances were detected in *Zanthoxylum*

flavoring oil. Aldehydes were the main compounds in soybean oil, and alcohols and olefins were the main compounds in *Zanthoxylum* flavoring oil. The odor difference between samples was obvious during processing of *Zanthoxylum* flavoring oil. In the process of extracting and clarifying, linalool, limonene and other important flavor substances of

收稿日期:2022-04-06;修回日期:2023-03-06

基金项目:天津市科技计划项目(21YDTPJC00840);天津市武清区科学技术发展计划项目(WQKJ202054);天津市宝坻区农业科技计划项目(202103)

作者简介:李航(1984),女,讲师,博士,研究方向为粮油深加工以及食品分析与检测(E-mail)lihng18888@163.com。

通信作者:何新益,教授(E-mail)hedevid@163.com。

*Zanthoxylum* flavoring oil were lost to some extent, and plate and frame filtration had little effect on the overall flavor of *Zanthoxylum* flavoring oil. It can be seen that raw material selection, extraction time, filtration and clarification are the key control points during the processing of *Zanthoxanthus* flavoring oil.

**Key words:** *Zanthoxylum* flavoring oil; fatty acid; volatile flavor substance; amides

花椒(*Zanthoxylum bungeanum*),原产于中国<sup>[1]</sup>,主要产自四川、重庆、陕西等地,以“辛”“麻”而闻名,是我国传统调味品之一,可为肉制品去腥、提味,还可用于凉菜、热菜、面食的调味,同时还具有抗炎、止痛、开胃、抗肿瘤<sup>[2]</sup>等功效,是一种药食同源的食品<sup>[3]</sup>。花椒调味油是花椒的深加工产品,是指将花椒精油与植物油按比例混合或直接用食用油浸泡花椒制成的具有麻味和香味的调味油<sup>[4]</sup>,因花椒精油制备成本较高,且用食用油浸泡花椒制备花椒调味油更加便捷,故目前市场上销售的花椒调味油大多是采用植物油直接浸泡花椒制成的。

目前,对花椒调味油加工过程的研究主要集中于油浸法,且多为工艺优化,如蒲升惠等<sup>[5]</sup>对花椒调味油冷浸法和热浸法生产工艺进行了对比分析,牛欣欣等<sup>[6]</sup>对花椒调味油常温制备工艺进行了优化;对花椒调味油品质的研究则多集中于调味油成品品质及储藏过程中品质变化,如李锦等<sup>[7]</sup>优化了花椒调味油加工工艺并对其综合品质进行了评价,肖岚等<sup>[8]</sup>通过电子鼻有效区分不同料油比、料油来源、生产批次花椒油,证实了将电子鼻应用于花椒油品质控制的可行性。然而,目前鲜有对花椒调味油生产过程中各工序间指标及风味变化监测的报道。

本研究重点围绕加工工序对花椒调味油色泽、酸值、过氧化值、酰胺类化合物、脂肪酸、香气成分等指标的影响,结合企业生产线,确定花椒调味油加工过程中关键控制点,以期对花椒调味油生产企业产品质量控制提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

青花椒,产自云南(水分含量 10.12%);一级浸

大豆油→加热  
↓

青花椒→精选→粉碎→混合→浸提→板框过滤→澄清→灌装→压盖→成品

图1 花椒调味油生产工艺流程图

#### 1.2.2 理化指标测定

酸值,参照 GB 5009.229—2016 测定;过氧化值,参照 GB 5009.227—2016 测定;色泽,采用色差

出大豆油,山东禹王生态食业有限公司。

冰乙酸、95%乙醇,天津市天力化学试剂公司;酚酞指示剂、甲醇、碘化钾,天津市大茂化学试剂厂;三氯甲烷,天津市化学试剂供销公司;可溶性淀粉、0.1 mol/L 氢氧化钠标准滴定液、0.010 09 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定液,天津化学试剂三厂;羟基-β-山椒素标准品,上海源叶生物科技有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

HZ-K500C 型电子天平,上海佑科仪器仪表有限公司;Heracles II 超快速气相电子鼻,法国 Alpha M. O. S 公司;UV-800 紫外-可见分光光度计,日本 Hmadzu 公司;CM-5 型色差仪,深圳市三恩驰科技有限公司;Agilent 7890A 气相色谱仪,美国 Agilent 公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 花椒调味油的制备

花椒调味油生产工艺流程图如图 1 所示。青花椒经精选、粉碎后装入浸提罐中,将加热至 180℃ 的一级浸出大豆油加入浸提罐中,使用专用搅拌棒搅动,每 5 min 搅动 1 次,持续 30 min,然后于室温下静置降温,此过程不盖盖,以避免水分对花椒调味油品质造成影响,当油温降至室温时盖上盖子,浸提 3~4 d,使香气成分被充分浸出。浸提完成后使用板框过滤机过滤,过滤后的油样放入储存罐中静置澄清 12 h 后进行灌装、压盖后得到成品花椒调味油。花椒调味油由天津市鸿禄食品有限公司生产,现场取样,取样点分别为浸提前原料油大豆油、180℃ 大豆油、浸提 24 h 的油样、浸提 72 h 的油样、板框过滤后的油样、澄清后的油样和成品油样,分别记为 YY、YY180、JT24、JT72、GL、CQ 和 CP。

仪测定;脂肪酸组成,参照 GB 5009.168—2016 采用外标法测定;酰胺类化合物(以羟基-β-山椒素计),参照 DBS 51/008—2019 附录 A 中方法测定。

挥发性风味物质,采用 Heracles II 超快速气相电子鼻测定。取 2 g 花椒调味油于 20 mL 顶空瓶中,于 55 °C 水浴锅中预热 24 min,手动进样,每个样品做 3 个平行。检测条件:进样口温度 200 °C,进样量 5 000  $\mu$ L,注射速度 125  $\mu$ L/s,进样时间 45 s;捕集阱初始温度 40 °C,分流速率 10 mL/min,最终温度 200 °C;升温程序为初始柱温 50 °C,以 1 °C/s 升至 80 °C,再以 3 °C/s 升至 250 °C,采集时间 110 s;FID 检测器温度 260 °C。

## 2 结果与分析

### 2.1 加工工序对花椒调味油色泽的影响

花椒调味油加工过程中色泽变化如表 1 所示。

表 1 花椒调味油加工过程中色泽变化

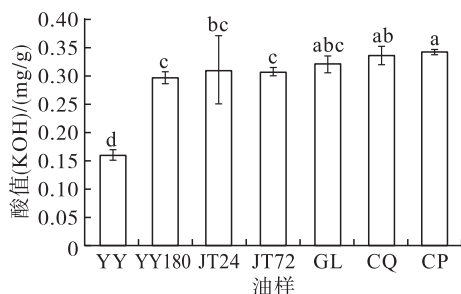
油样	$L^*$	$a^*$	$b^*$
YY	13.93 $\pm$ 0.06	-0.17 $\pm$ 0.03	-0.31 $\pm$ 0.02
JT24	15.38 $\pm$ 0.13	-1.52 $\pm$ 0.21	3.22 $\pm$ 0.47
JT72	8.03 $\pm$ 0.14	-1.57 $\pm$ 0.04	1.65 $\pm$ 0.02
GL	10.63 $\pm$ 0.06	-1.41 $\pm$ 0.08	2.03 $\pm$ 0.19
CQ	11.41 $\pm$ 0.11	-1.34 $\pm$ 0.02	2.96 $\pm$ 0.17
CP	11.88 $\pm$ 0.04	-1.37 $\pm$ 0.07	3.37 $\pm$ 0.07

注: $L^*$ 值表示明暗, $a^*$ 值表示红绿, $b^*$ 值表示黄蓝

由表 1 可知:JT72 的  $L^*$  值较低,可能是花椒中残留杂质溶进油中所致,经过滤、澄清后  $L^*$  值升高;花椒调味油加工过程中  $b^*$  值呈先上升后下降再缓慢上升趋势;在整个浸提过程中,花椒调味油  $a^*$  值总体呈下降趋势,说明随着浸提时间的延长花椒中的色素逐渐溶出,JT24 和 JT72 之间  $a^*$  值差异不显著( $p > 0.05$ ),可见较长的浸提时间对花椒调味油的色泽影响不大。

### 2.2 加工工序对花椒调味油酸值的影响

花椒调味油加工过程中酸值变化如图 2 所示。



注:不同字母表示差异显著( $p < 0.05$ )。下同

图 2 花椒调味油加工过程中酸值变化

由图 2 可知,JT24 相较 YY 酸值显著升高( $p < 0.05$ ),可能是由于大豆油经加热处理以及浸提过程中花椒中的水分加速了油脂酸败<sup>[9]</sup>。JT24、JT72 与 GL 的酸值无显著差异,而 GL 与 CQ 及 CP 的酸值无显著差异,上述 5 个油样的酸值波动幅度较小,

推测是高温浸提过程中花椒中水分已挥发,油脂中水分含量较小,油脂稳定性增加所致,而过滤后酸值有小幅度提升,可能是板框过滤时挤压出花椒中残余的微量水分到油中所致。因此,在花椒浸提前应严格把控其水分含量,以减少加工过程中水分对花椒调味油酸值的影响。经检测,成品花椒调味油酸值(KOH)为 0.341 8 mg/g,符合 GB 2716—2018 中规定的酸值(KOH)限值要求( $\leq 3$  mg/g)。

### 2.3 加工工序对花椒调味油过氧化值的影响

花椒调味油加工过程中过氧化值变化如图 3 所示。

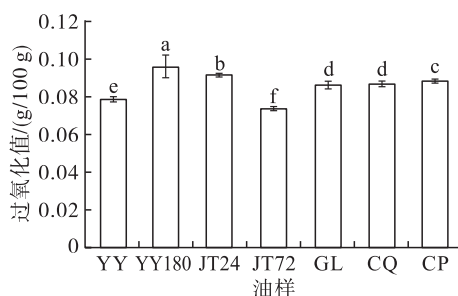


图 3 花椒调味油加工过程中过氧化值变化

由图 3 可知:原料油大豆油的过氧化值为 0.079 g/100 g,经 180 °C 加热处理后过氧化值上升至 0.097 g/100 g,推测是大豆油加热过程中温度较高催化了油脂氧化;JT24、JT72 的过氧化值较 YY180 低,可能是过氧化物被氧化为醛、酮、酸等小分子且花椒中多酚、黄酮等活性成分对自由基的产生有抑制作用,起到了抗氧化效果,减缓了花椒调味油的氧化。经检测,成品花椒调味油过氧化值为 0.089 g/100 g,符合 GB 2716—2018 中规定的过氧化值限值要求( $\leq 0.25$  g/100 g)。

### 2.4 加工工序对花椒调味油酰胺类化合物含量的影响

花椒酰胺类化合物多为链状不饱和脂肪酸酰胺类物质,是花椒调味油中的重要呈味物质(麻味),其中含量较高的有羟基- $\alpha$ -山椒素、羟基- $\beta$ -山椒素、羟基- $\gamma$ -山椒素等<sup>[10]</sup>。花椒调味油加工过程中酰胺类化合物含量变化如图 4 所示。

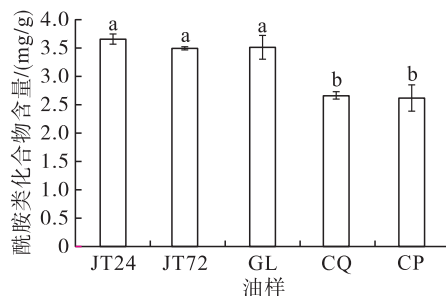


图 4 花椒调味油加工过程中酰胺类化合物含量变化

由图4可知,花椒调味油加工过程中酰胺类化合物含量最高的为3.65 mg/g,最低的为2.62 mg/g,超过DBS 51/008—2019中对花椒调味油中酰胺类化合物(以羟基- $\beta$ -山椒素计)含量大于或等于2.0 mg/g的要求。相较于JT24, JT72的酰胺类化合物含量有所下降,可能是浸提时间较长导致酰胺类化合物有所损失<sup>[9]</sup>,故在加工过程中可适当缩短浸

提时间,以提高酰胺类化合物含量。花椒调味油加工后期,酰胺类化合物含量下降后又趋于平稳,可能是羟基- $\beta$ -山椒素的同分异构体羟基- $\alpha$ -山椒素、羟基- $\gamma$ -山椒素等之间相互转化造成的<sup>[11]</sup>。

## 2.5 加工工序对花椒调味油脂肪酸组成的影响

花椒调味油加工过程中脂肪酸组成及含量变化如表2所示。

表2 花椒调味油加工过程中脂肪酸组成及含量变化

脂肪酸	YY	JT24	JT72	GL	CQ	CP	%
肉豆蔻酸	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	
棕榈酸	11.48 ± 0.11	11.38 ± 0.21	11.49 ± 0.10	11.36 ± 0.20	11.37 ± 0.05	11.18 ± 0.21	
棕榈油酸	0.08 ± 0.01	0.17 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.10 ± 0.01	
十七烷酸	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.01	
硬脂酸	3.46 ± 0.12	3.32 ± 0.21	3.70 ± 0.13	3.57 ± 0.20	3.38 ± 0.22	3.30 ± 0.21	
油酸	20.75 ± 0.33	20.87 ± 0.42	21.17 ± 0.24	20.65 ± 0.53	20.95 ± 0.34	21.15 ± 0.41	
亚油酸	55.22 ± 0.61	55.48 ± 1.11	54.71 ± 1.22	55.38 ± 0.54	55.57 ± 1.12	55.16 ± 1.34	
$\alpha$ -亚麻酸	8.42 ± 0.52	8.32 ± 0.33	8.18 ± 0.45	8.39 ± 0.26	8.24 ± 0.42	8.68 ± 0.53	
花生酸	0.24 ± 0.02	0.17 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.23 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.15 ± 0.01	
花生一烯酸	0.17 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.12 ± 0.01	

由表2可知,YY、JT24、JT72、GL、CQ及CP的脂肪酸组成差异极小,说明在花椒调味油加工过程中花椒中的甘油酯未能很好地溶解于大豆油中,这与李锦等<sup>[7]</sup>的研究结果一致。结果说明脂肪酸组成不能作为花椒调味油加工过程中品质控制的重要指标。

## 2.6 加工工序对花椒调味油挥发性风味物质的影响

### 2.6.1 挥发性风味物质含量

花椒调味油加工过程中挥发性风味物质的变化如表3所示。

表3 花椒调味油加工过程中挥发性风味物质的变化

序号	风味物质	风味信息	相对含量/%					
			YY	JT24	JT72	GL	CQ	CP
1	戊烷	微弱薄荷香味	-	8.51	8.43	7.37	39.72	6.96
2	正辛烷		-	1.56	1.72	1.83	10.40	1.92
3	$\alpha$ -蒎烯	松油脂味	-	6.95	7.47	7.09	3.49	5.28
4	月桂烯	香脂气味	-	11.51	12.07	12.70	7.26	13.37
5	桉烯		-	7.18	7.90	8.40	4.76	8.93
6	柠檬烯	柠檬味	-	20.26	18.78	18.94	10.46	19.27
7	$\gamma$ -松油烯	汽油味、松油脂味	-	3.31	3.82	3.87	2.19	4.11
8	(E)-2-庚烯醛		7.56	-	-	-	-	-
9	(E,E)-2,4-庚二烯醛	清香	8.02	-	-	-	-	-
10	己醛	清香、果香、木香	27.98	-	-	-	-	-
11	壬醛	脂香	21.39	3.38	3.46	3.63	2.05	3.79
12	(E,E)-2,4-癸二烯醛	清香、柑橘香、鸡肉香	7.90	-	-	-	-	-
13	庚醛	风干鱼肉味	7.03	-	-	-	-	-
14	乙酸甲酯	水果味	-	5.52	5.09	4.89	2.74	4.95
15	戊酸甲酯		12.48	-	-	-	-	-
16	芳樟醇	果香、木香、花香	-	17.13	15.46	15.95	8.88	16.58
17	桉叶油醇	樟脑味	-	8.27	8.61	8.13	4.17	7.80
18	$\alpha$ -松油醇	紫丁香味	-	2.39	2.55	2.64	1.47	2.74
19	2-乙酰基吡嗪	烘烤味	-	4.06	4.65	4.55	2.42	4.30
20	2-正戊基呋喃	豆香	7.52	-	-	-	-	-

注: - 为未检出

由表 3 可知:原料油大豆油中检出 8 种挥发性风味物质,包括醛类、酯类和其他类(呋喃和吡嗪)化合物,其中以醛类化合物为主;花椒调味油中检出 13 种挥发性风味物质,且各加工工序样品中的风味物质种类基本一致,包括烷烃类、醛类、酯类、烯烃类、醇类和其他类化合物,其中除澄清工序外,其他各加工工序均以醇类化合物和烯烃类化合物为主,醇类化合物中含量较高的为芳樟醇、桉叶油醇,烯烃类化合物中含量较高的为柠檬烯、月桂烯。芳樟醇是花椒麻味的重要呈味物质,具有抗氧化、催眠等功效,被广泛应用于调香行业;桉叶油醇具有清新的桉叶香气,有消炎、止痛等功效<sup>[9]</sup>。柠檬烯具有良好的止咳、抑菌作用,在食品中作为香料被广泛应用;月桂烯具有香脂气味<sup>[9]</sup>。花椒调味油浸提过程中柠檬烯、芳樟醇有一定程度损失,故花椒调味油在加工过程中可适当缩短浸提时间以减少花椒调味油挥发性风味物质损耗;板框过滤工序中各风味成分变化较小,故过滤对调味油风味基本无影响;GL、CQ 两个工序间风味化合物含量差异较大,可能是澄清过程中呈味物质有所损失,但对花椒调味油整体风味无明显影响。各类挥发性风味物质的阈值不同,如酮类、醇类化合物阈值较高,醛类、吡嗪类化合物阈值较低<sup>[12]</sup>,而阈值低的挥发性风味物质含量的微小变化可能就会对整体气味造成较大影响,这可能也是加工工序中各样品间气味差异的原因。

## 2.6.2 挥发性风味物质主成分分析(PCA)及样品间区别指数分析

根据花椒调味油的挥发性风味成分数据,对其加工过程中样品间进行主成分分析,结果如图 5 所示。

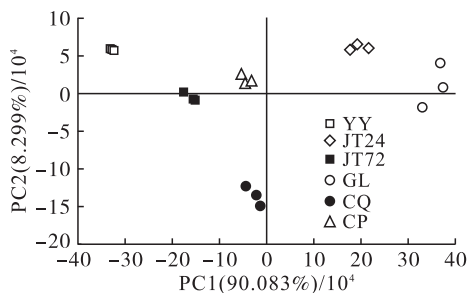


图 5 花椒调味油加工过程中样品间 PCA 图

由图 5 可知,第一主成分方差贡献率为 90.083%,第二主成分的方差贡献率为 8.299%,二者累积方差贡献率为 98.382%,表明该图能够较好地反映所测样品中风味数据的完整性。识别指数是 PCA 表征样品间区分度的指标,当识别指数在 80~100 之间时,表明区分结果有效<sup>[13]</sup>。在本研究

中,样品间识别指数为 95,说明样品间为有效区分。另外,在 PCA 图中样品间距离的远近与各样品间风味差异呈正相关<sup>[14]</sup>。在本研究中,花椒调味油加工过程中各样品间均有一定距离,说明各样品间气味差异较明显,可能是在过滤、澄清、灌装等工序中呈味物质有所损失所致。为此,可适当缩短花椒调味油各加工工序时间,减少风味损耗。

区别指数是基于 PCA 图中的两个样品组重心之间的相对距离计算,两个样品组间距离越大和组内差异越小,区别指数越接近 100%<sup>[15]</sup>。花椒调味油加工过程中样品间区别指数如表 4 所示。由表 4 可知,各样品间区别指数均较大,说明各样品间的差异较大。

表 4 花椒调味油加工过程中样品间区别指数

样品	参照品	距离	区别指数
YY	CP	291 709.31	99.64
YY	JT24	516 199.97	99.84
YY	JT72	179 306.45	99.61
YY	GL	679 227.25	99.39
YY	CQ	358 620.91	99.31
CP	JT24	245 482.30	98.81
CP	JT72	129 826.33	97.51
CP	GL	397 918.75	98.05
CP	CQ	166 937.16	95.87
JT24	JT72	365 998.69	99.60
JT24	GL	174 590.19	90.36
JT24	CQ	294 096.44	98.51
JT72	GL	519 446.66	98.92
JT72	CQ	202 585.44	97.58
GL	CQ	404 550.72	97.77

## 3 结 论

本文对花椒调味油加工过程中各理化指标及挥发性风味物质变化进行了分析。花椒调味油加工过程中  $a^*$  值总体呈下降趋势,酸值整体呈上升趋势,过氧化值呈波动趋势,酰胺类化合物含量在澄清过程中明显降低,各工序间脂肪酸组成几乎无差异。原料油大豆油中检测出 8 种挥发性风味物质,其中较主要的为己醛、壬醛、戊酸甲酯、(E,E)-2,4-庚二烯醛,花椒调味油中检测出 13 种挥发性风味物质,主要为醇类物质和烯烃类化合物。原料的选择、加热温度、浸提时间、过滤、澄清为花椒调味油加工过程中的关键控制点。在花椒调味油加工过程中应进一步把控原料中水分含量以及储藏间的温度、湿度及通风情况,以减少花椒中水分对酸值的影响。

(下转第 61 页)