

提取工艺对辣椒籽油品质及香气成分的影响

Effect of preparation technology on quality and aroma components of chill seed oil

甄润英^{1,2} 沈文娇^{1,2} 何新益^{1,2}

ZHEN Run-ying^{1,2} SHEN Wen-jiao^{1,2} HE Xin-yi^{1,2}

王海凤¹ 刘斌³ 冯长禄³

WANG Hai-feng¹ LIU Bin³ FENG Chang-lu³

(1. 天津农学院食品科学与生物工程学院, 天津 300384; 2. 天津市农副产品深加工技术工程中心,

天津 300384; 3. 天津市鸿禄食品有限公司, 天津 301713)

(1. Department of Food Science and Biotechnology, Tianjin Agriculture University, Tianjin 300384, China;

2. Tianjin Engineering and Technology Research Center of Agricultural Products Processing, Tianjin 300384, China;

3. Tianjin Hong Lu Food co., LTD, Tianjin 301713, China)

摘要:为选择较优辣椒籽油制备工艺,以氧化值、酸价、色泽、脂肪酸组成、挥发性物质等为指标,比较酶解-乙醇辅助法和乙醇常温浸提法2种制备工艺对辣椒籽油的品质及香气成分的影响。结果表明:酶解-乙醇辅助法和常温浸提法2种制备工艺所得辣椒籽油均呈橙黄色,酸价 ≤ 4.0 mg/g,过氧化值 ≤ 12 meq/kg;辣椒籽油中辣椒素含量分别为1.46, 0.54 mg/g。制备工艺对脂肪酸组成影响不显著($P>0.05$),对含量影响显著($P<0.05$);辣椒籽油饱和脂肪酸含量分别为14.89%和16.3%,多不饱和脂肪酸分别为69.8%和70.87%。可见辣椒籽油中多不饱和脂肪酸含量丰富,酶解-乙醇辅助法工艺能够显著降低饱和脂肪酸含量。酶解-乙醇辅助法中鉴定出挥发性物质56种,多于常温浸提法的52种和市售辣椒油的42种。可见,酶解-乙醇辅助法相对常温浸提法而言,有助于辣椒油品质的提升。

关键词:辣椒籽油;油脂品质;挥发性物质

Abstract: The oxidation value, acid value, color, fatty acid composition, volatile substances were measured to choose the optimum process for the preparation of chilli seed oil. The effects of two kinds of methods, enzymatic hydrolysis-ethanol-assisted and normal-temperature extraction, on the quality and aroma components of chilli seed oil were compared. The results showed that the chilli seed oil obtained by two kinds of preparation methods was orange-yellow, the acid value was less than 4.0 mg/g, the peroxide value was less than 12 meq/kg. The capsaicin contents of chilli seed oil obtained by

enzymatic hydrolysis-ethanol-assisted extraction and normal-temperature extraction were 1.46, and 0.54 mg/g, respectively. The effect of preparation process on fatty acid composition was not significant ($P>0.05$), but it was significant on fatty acid content ($P<0.05$). The contents of saturated fatty acids in the oil by enzymatic hydrolysis-ethanol-assisted and normal-temperature extraction were 14.89% and 16.3%, respectively, and that of the polyunsaturated fatty acids were 69.8% and 70.87%, respectively. It can be seen that the content of polyunsaturated fatty acids in chilli seed oil is rich, and the enzymatic hydrolysis-ethanol-assisted process can significantly reduce the content of saturated fatty acids. It was identified 56 kinds of volatile substances in oil by enzymatic hydrolysis-ethanol-assisted method, higher than the 52 kinds by normal-temperature extraction method, and 42 species in commercial chili oil. It can be seen that the enzymatic-ethanol-assisted method is helpful to the improvement of the quality of chili oil.

Keywords: chilli seed oil; oil quality; volatile substances

目前对辣椒籽的研究大多数集中于其油脂的提取工艺或提取率上。高含油量油料作物的油脂提取多采用压榨和溶剂法。桑林等^[1]以石油醚(60~90℃)为溶剂,用恒温搅拌法提取辣椒籽油;刘裕红等^[2]采用常温石油醚浸提法提取10 h获得了较高的辣椒籽油提取率。张峰等^[3]建立了超声辅助法提取辣椒籽油的二次回归模型。目前在研究油脂品质方向的文献中常见对辣椒籽或其脂肪酸组成的报道,李聚源^[4]对不同地区线椒制备的辣椒籽油脂脂肪酸组成进行分析;常彩萍等^[5]测定了辣椒籽油中脂肪酸组成,发现了34种脂肪酸,表明辣椒籽油是一种营养价值很高的优质食用植物油;宁娜^[6]分析了9个品种的辣椒籽脂肪酸,共鉴定出10种

基金项目:天津市农业科技合作项目(编号:201410061027)

作者简介:甄润英,女,天津农学院教授,硕士。

通信作者:何新益(1974—),男,天津农学院教授,博士。

E-mail: hedevid@163.com

收稿日期:2017-11-26

脂肪酸, 研究表明 9 个品种辣椒籽脂肪酸的差别在于提取方法的不同。

油脂挥发性成分与油脂食用感观密切相关。SPME-GC/MS 方法被普遍用于多种植物油挥发性成分的鉴别研究, 其中包括油脂特征香气的辨别^[7]、加工过程对油脂香气形成的作用^[8], 贮藏期间油脂香气的变化^[9]等。周萍萍等^[10-11]采用顶空固相微萃取法萃取葵花籽油的挥发性风味物质, 利用优化后条件对葵花籽油进行分离鉴定, 共鉴定出 97 种化合物; 魏长庆等^[7]采用 HS-SPME-GC-MS 技术鉴定了 46 种胡麻油挥发性物质; 屈小媛等^[12]利用气相色谱-质谱联用技术对蓝莓籽油中的活性物质成分进行鉴定, 共分离出 67 种化合物。

作者前期工艺研究已得到较好的酶解-乙醇辅助法制备辣椒籽油的工艺条件^[13](该方法提取的辣椒籽油, 不需要过度精炼, 且有目的地除去了油料中的一些有毒因子)。本研究拟在此基础上根据过氧化值、酸价、色泽、脂肪酸组成、挥发性物质等指标, 比较酶解-乙醇辅助法和乙醇常温浸提法提取的辣椒籽油的品质及香气成分, 以期为后续辣椒籽油的开发提供数据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

辣椒籽: 新一代朝天椒辣椒籽, 含水量 8%, 产地河南;
市售辣椒油: 天津市鸿禄有限公司;
氢氧化钠、甲醇、三氟化硼、异辛烷、氯化钠、无水硫酸钠、己烷: 色谱纯, 天津市光复科技发展有限公司;
气质联用仪: Agilent7890A 5975C 型, 美国安捷伦公司;
分光色差仪: CM-5 型, 柯尼卡美达公司;
电子分析天平: FA2204B 型, 上海佑科仪器仪表有限公司;
旋转蒸发器: RE-2000 型, 上海亚荣生化仪器厂;
高效液相色谱仪: Agilent 1200 型, 安捷伦科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 辣椒籽油的制备

(1) 酶解-乙醇浸提法制备辣椒籽油: 称取一定量 60 目辣椒籽, 在 1% 果胶酶-中性蛋白酶, 酶量比例 3:7 (g/g), 料液比 1:8 (g/g), pH 值 4, 酶解温度 46.81 °C, 时间 3 h 条件下酶解, 酶解完成后, 在 70 °C 下加入 4 倍体积乙醇浸提 2 h, 旋蒸回收乙醇, 得到酶解-乙醇浸提法制备的辣椒籽油, 备用。

(2) 乙醇常温浸提法制备辣椒籽油: 乙醇为溶剂, 称取

一定量 60 目辣椒籽, 按料液比 1:7 (g/g) 加入乙醇, 在温度 35 °C 下浸提 16 h, 旋蒸回收乙醇, 得到常温浸提辣椒籽油, 备用。

1.2.2 辣椒籽油理化性质测定

(1) 酸价: 辣椒籽油属于深色油脂, 按 GB/T 5009.37—2003 测定辣椒籽油的酸价时, 滴定终点难辨, 故按照邢立民^[14]的改进方法进行测定。

(2) 过氧化值: 按 GB/T 5538—2005《动植物油脂过氧化值测定方法》执行。

1.2.3 辣椒素含量的测定

(1) 准确称取辣椒籽油 2.50 g 于 100 mL 烧杯中, 加入四氢呋喃和甲醇(1:1)混合液 20 mL, 用塑料膜封口后, 使用超声波清洗器提取 30 min; 过滤收集, 将滤渣连同滤纸重新加入 20 mL 有机混合液, 继续超声 10 min, 重复 2 次。将 3 次滤液合并后浓缩(50 °C 旋转蒸发), 然后用混合液定容至 50 mL, 经 0.45 μm 滤膜过滤后进行色谱分析。

(2) 色谱条件: 色谱柱 ECOSIL C₁₈ (4.6 mm×250 mm×5 μm); 流动相为体积比 80:20 的甲醇-水溶液, 流速 1.0 mL/min, 柱温 37 °C, 紫外检测器波长 280 nm, 进样量 10 μL, 结果按照王燕等^[15]的方法计算。

1.2.4 辣椒籽油脂肪酸测定 按照 GB/T 17376—2008《动植物油脂脂肪酸甲酯制备方法》和 GB/T 17377—2008《动植物油脂脂肪酸甲酯的气相色谱分析法》对不同工艺辣椒籽油和市售辣椒油进行脂肪酸分析。

1.2.5 辣椒籽油挥发性物质测定

(1) 固相微萃取条件: 分别取 5 mL 辣椒籽油于 15 mL 萃取瓶中, 加入磁子置于搅拌器上, 把老化好的萃取头插入, 在 50 °C 下平衡 30 min, 用气相色谱-质谱联用仪解析 3 min, 进行分析。

(2) GC 条件: HP-5MS 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 柱箱起始温度 40 °C, 保持 1 min; 再 6 °C/min 升到 160 °C, 保持 4 min; 然后 10 °C/min 升到 220 °C, 保持 1 min, 于 230 °C 运行 3 min; 载气为 He, 流速为 1.0 mL/min; 不分流进样。

(3) MS 条件: 电子轰击离子源(EI), 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 全谱扫描, 扫描范围(*m/z*)33~650。

2 结果与分析

2.1 制备工艺对辣椒籽油理化指标的影响

常温浸提法和酶解-乙醇辅助结合法制备的辣椒籽油基本呈橙黄色, 压榨法辣椒籽油颜色较深, 呈红色, 可能与浸提条件下辣椒中脂溶性色素溶出较少有关。由表 1 可以看出, 与市售辣椒油相比, 各工艺辣椒籽油 *L*^{*} 值基本差别不大。

表 1 制备工艺对辣椒籽油理化指标的影响

Table 1 Physical and chemical indexes of different chilli seed oil

工艺	色泽			酸价/ (mg·g ⁻¹)	过氧化值/ (meq·kg ⁻¹)
	<i>L</i> [*]	<i>a</i> [*]	<i>b</i> [*]		
常温浸提法	27.81	-0.38	-1.55	2.695	2.37
酶解-乙醇辅助法	29.16	-0.59	-1.39	2.882	2.28
市售辣椒油	28.44	-0.19	-1.63	2.720	2.32

DB51/T 492—2005 标准建议辣椒油的酸值 ≤ 4.0 mg/g,过氧化值 ≤ 12 meq/kg。可见各工艺辣椒籽油的酸价和过氧化值均在范围内,且酶解-乙醇辅助法制备的辣椒籽油过氧化值低于其他工艺,但酸价相对较高,说明辣椒籽油的游离脂肪酸较高,有优化必要;过氧化值较低,说明初期辣椒籽油的氧化不严重。

2.2 不同工艺辣椒籽油中辣椒素含量

由表 2 可知,制备工艺对辣椒籽油总辣椒素含量的影响极显著($P<0.01$),酶解-乙醇辅助法有助于辣椒素的释放,使辣椒籽油中辣椒素含量升高,其辣椒素达到 1.46 mg/g,利用斯科维尔指数法(SHU)表示辣度为 22 653,辣度级别达到 7 级。而常温浸提法制备的辣椒籽油辣椒素达到 0.54 mg/g,辣度达到 6 级,均高于市售辣椒油的辣度值。可能由于酶解使得辣椒籽细胞中的辣椒素有效溶出,并且酶解时的温度高于 30 $^{\circ}\text{C}$;而常温浸出法对细胞内的物质溶出性差,使辣椒素溶出量变少。可见合适的制备工艺对辣

椒籽油辣椒素的释放有积极影响,这对辣椒籽油的利用有参考价值。

2.3 制备工艺对辣椒籽油中脂肪酸组成的影响

辣椒籽油中的脂肪酸含量丰富,对 3 种不同工艺制备的辣椒籽油进行分析,共分离鉴定出 14 种脂肪酸,包括豆蔻酸、棕榈酸、棕榈一烯酸、十七烷酸、十七烷一烯酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、花生一烯酸、花生二烯酸、山嵛酸、木焦油酸。

由表 3 可以看出,不同工艺制备的辣椒籽油之间脂肪酸组成差异不大,但含量差异较大。常温浸提法和酶解-乙醇辅助法制备的辣椒籽油中,饱和脂肪酸含量分别为 14.89%和16.3%,总不饱和脂肪酸的含量分别为 79%和 77.86%,其中,单不饱和脂肪酸分别为 8.13%,8.06%,多不饱和脂肪酸分别为 70.87%,69.8%。可见,2 种工艺对脂肪酸组成和含量影响不大,单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸含量影响不显著($P>0.05$),但对饱和脂肪酸影响显著($P<0.05$)。

表 2 制备工艺对辣椒籽油辣椒素含量的影响

Table 2 The content of capsaicin in different chilli seed oil

工艺	辣椒素含量/ (mg · g ⁻¹)	二氢辣椒素含量/ (mg · g ⁻¹)	辣椒素总量/ (mg · g ⁻¹)	SHU	辣度级别
常温浸提法	0.316 7	0.174 4	0.545 6	8 413	6
酶解-乙醇辅助法	0.242 7	1.079 5	1.469 1	22 653	7
市售辣椒油	0.035 9	0.002 3	0.042 5	655	2

表 3 制备工艺对辣椒籽油脂肪酸组成的影响

Table 3 Determination of fatty acids in chilli seed oil of different processes

%

脂肪酸	常温浸提法	酶解-乙醇辅助法	市售辣椒油	脂肪酸	常温浸提法	酶解-乙醇辅助法	市售辣椒油
豆蔻酸	0.20	0.10	0.07	花生酸	0.30	0.20	0.50
棕榈酸	13.50	12.50	11.00	花生一烯酸	0.09	0.09	7.40
棕榈一烯酸	0.07	0.20	0.08	花生二烯酸	0.07	0.10	0.04
十七烷酸	0.09	0.09	0.10	山嵛酸	0.40	0.30	0.50
十七烷一烯酸	0.07	0.07	0.06	木焦油酸	0.00	0.00	0.10
硬脂酸	1.90	1.70	4.90	饱和脂肪酸	16.39	14.89	17.17
油酸	7.90	7.70	20.40	不饱和脂肪酸	79.00	77.86	79.08
亚油酸	70.50	69.40	50.20	单不饱和脂肪酸	8.13	8.06	27.94
亚麻酸	0.30	0.30	0.90	多不饱和脂肪酸	70.87	69.80	51.14

酶解-乙醇辅助法明显降低了辣椒籽油中单不饱和脂肪酸的含量。与市售辣椒油相比,2 种工艺辣椒籽油中的饱和脂肪酸均低于市售辣椒油,而不饱和脂肪酸均达到 75%以上,张甫生等^[16]对辣椒籽毛油和精炼辣椒籽油的脂肪酸进行了测定,饱和脂肪酸分别达 24.23%和 26.21%,高于此 2 种工艺制备的辣椒籽油和市售辣椒油,不饱和脂肪酸分别达 75.77%和 73.79%,低于此 2 种工艺所得。可见此 2 种工艺能够有效降低辣椒籽油中的饱和脂肪酸,提升不饱和脂肪酸含量,对辣椒籽油的开发有益,又因为酶法-乙醇辅助法所达提取率高于常温浸提法约 40%,酶解-乙醇辅助法提取辣椒籽油优势明显。

另外,李聚源^[4]对红线辣椒籽油的脂肪酸作了报道,其脂肪酸种类和不饱和脂肪酸含量均低于此 2 种工艺下的数

据,最高达到 77.7%。而表 3 数据表明,酶解-乙醇辅助法制备的多不饱和脂肪酸较多,特别是亚油酸可达 69.4%,作为人体必需功能性脂肪酸,与多种生命机能作用相关,孙远明等^[17]研究指出食物脂肪的消化率与熔点相关,食物脂肪中所含不饱和脂肪酸又决定了熔点的高低,熔点随着不饱和脂肪酸含量的增多而降低,消化率增高。可见,辣椒籽油中的不饱和脂肪酸越高,越有助于其消化率的提升。因此,酶解-乙醇辅助法制备的辣椒籽油具备高营养和高食用价值特点。

2.4 制备工艺对辣椒籽油中的挥发性物质的影响

采用 GC-MS 法,分别对常温浸提法、酶解-乙醇辅助法制备的辣椒籽油进行分析,鉴定色谱图见图 1~3,挥发性成分结果见表 4。

表 4 不同工艺制备辣椒油的挥发性成分⁺

Table 4 Analysis of volatile constituents of chilli seed oil under process conditions

类别	CAS 号	中文物质名称	挥发性物质含量/%		
			常温浸提	酶解-乙醇辅助法	市售辣椒油
烃类	000071-43-2	苯	0.32	—	—
	000106-42-3	对二甲苯	0.28	—	—
	000535-77-3	间异丙基甲苯	0.66	—	—
	000629-62-9	十五烷	0.44	—	—
	000095-93-2	1,2,4,5-四甲苯	1.18	1.79	—
	007045-71-8	2-甲基十一烷	0.16	—	—
	000091-20-3	萘	0.56	2.32	—
	000112-40-3	十二烷	0.62	1.32	0.69
	000544-76-3	十七烷	0.60	0.11	—
	000090-12-0	1-甲基萘	0.11	1.16	—
	000629-59-4	十四烷	0.66	0.69	—
	000544-76-3	十六烷	1.11	0.64	—
	001921-70-6	2,6,10,14-四甲基十五烷	0.36	—	—
	000112-95-8	正二十烷	2.80	0.99	—
	000629-92-5	十九烷	1.11	—	—
	000629-50-5	十三烷	—	0.17	0.17
	000630-02-4	二十八烷	—	0.13	—
	001921-70-6	2,6,10,14-四甲基十五烷	—	0.08	—
	000488-23-3	1,2,3,4-四甲基苯	—	1.90	—
	035953-53-8	2-十四(碳)烯	—	0.22	—
	000475-20-7	长叶烯	—	0.13	—
	000108-38-3	1,3-二甲基苯	—	—	0.50
	028634-89-1	3-亚甲基-6-(1-甲基乙基)环己烯	—	—	4.76
	007785-70-8	庚-2-烯	—	—	0.41
	000124-18-5	癸烷	—	—	0.63
	000099-83-2	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-1,3-环己二烯	—	—	0.29
	000554-61-0	二环[4.1.0]庚-2-烯,3,7,7-三甲基	—	—	0.40
	000099-87-6	对异丙基甲苯	—	—	0.41
	000502-99-8	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯	—	—	0.27
	028634-89-1	二环[3.1.0]己-2-烯,4-甲基-1-(1-甲基乙基)-	—	—	2.50
醇类	000064-17-5	乙醇	1.78	1.24	1.01
	000111-27-3	正己醇	0.48	—	—
	003391-86-4	蘑菇醇	0.88	—	—
	000100-51-6	苜醇	0.37	—	—
	000513-85-9	2,3-丁二醇	0.15	—	—
	000077-53-2	柏木脑	0.23	—	—
	020126-76-5	(-)-4-萜品醇	1.00	—	—
	000057-55-6	丙二醇	—	0.53	—
	000627-82-7	二甘油	—	2.15	—
	000056-81-5	甘油	—	1.79	—
	024347-58-8	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-(-)-2,3-丁二醇	—	2.18	3.98
	057803-73-3	(<i>S</i>)-(+)-5-甲基-1-己醇	—	0.12	—
	006968-16-7	<i>DL</i> -苏糖醇	—	0.21	—
	000470-82-6	桉树脑	—	—	—
	000078-70-6	芳樟醇	—	—	14.32
	000116-09-6	丙酮醇	—	—	1.97
	168920-36-3	3-甲氧基-1,2-丙二醇	—	—	0.78
	000098-00-0	糠醇	—	—	0.31
	005989-33-3	顺- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇	—	—	0.12
	000071-41-0	1-戊醇	—	—	0.30

续表 4

类别	CAS 号	中文物质名称	挥发性物质含量/%		
			常温浸提	酶解-乙醇辅助法	市售辣椒油
酯类	000109-94-4	甲酸乙酯	3.59	—	—
	1000222-86-6	甲氧基苯乙酸甲酯	0.45	—	—
	000123-66-0	正己酸乙酯	2.34	—	—
	000106-30-9	庚酸乙酯	0.29	—	—
	000106-32-1	辛酸乙酯	0.32	—	—
	000131-16-8	邻苯二甲酸二丙酯	0.15	—	—
	000687-47-8	2-羟基丙酸乙酯	—	0.37	—
	002177-77-7	2-甲基戊酸甲酯	—	0.10	—
	000096-48-0	4-羟基丁酸内酯	—	0.34	—
	003938-96-3	甲氧基乙酸乙酯	—	0.12	—
	019550-07-3	2,5-二甲基-3-己醇	—	0.67	—
	000123-25-1	丁二酸二乙酯	—	0.34	—
	000101-97-3	苯乙酸乙酯	—	0.28	—
	000131-11-3	酞酸二甲酯	—	1.38	—
	000126-73-8	磷酸三丁酯	—	0.64	—
	000112-39-0	棕榈酸甲酯	—	0.11	—
	000084-74-2	邻苯二甲酸二丁酯	—	0.17	—
	000104-61-0	椰子醛	—	0.21	—
	000687-47-8	L(-)-乳酸乙酯	—	—	0.27
	003938-96-3	甲氧基乙酸乙酯	—	—	0.25
醛酮类	000066-25-1	正己醛	3.75	—	—
	000098-01-1	呋喃甲醛	0.35	—	0.61
	000110-12-3	异庚酮	0.18	—	—
	000111-71-7	正庚醛	0.63	—	0.27
	000100-52-7	苯甲醛	2.48	—	—
	000090-02-8	水杨醛	0.29	—	—
	000872-50-4	N-甲基吡咯烷酮	0.18	—	—
	000098-86-2	苯乙酮	0.57	—	—
	000124-19-6	壬醛	0.64	—	—
	000112-31-2	癸醛	0.14	—	—
	000431-03-8	2,3-丁二酮	—	0.44	—
	000110-43-0	2-庚酮	—	—	0.12
	000110-62-3	戊醛	—	—	2.05
	000078-84-2	异丁醛	—	—	0.74
	000096-17-3	2-甲基丁醛	—	—	0.57
	001576-87-0	反式-2-戊烯醛	—	—	0.31
	000505-57-7	2-己烯醛	—	—	0.25
	057266-86-1	(Z)-2-庚烯醛	—	—	1.25
	004313-03-5	反式-2,4-庚二烯醛	—	—	0.11
	001125-12-8	崖柏酮	—	—	0.36
羧酸类	000142-62-1	己酸	1.08	—	—
	000064-19-7	乙酸	6.98	0.20	21.12
	000079-09-4	丙酸	0.43	—	0.19
	000503-74-2	3-甲基丁酸	—	7.32	—
	000116-53-0	2-甲基丁酸	—	0.59	—
	000079-31-2	异丁酸	—	0.18	—

续表 4

类别	CAS 号	中文物质名称	挥发性物质含量 / %		
			常温浸提	酶解-乙醇辅助法	市售辣椒油
杂环类	002103-88-0	2-巯基-4-苯基噻唑;	0.40	—	—
	003777-69-3	2-正戊基呋喃	0.73	—	—
	001758-88-9	2-乙基对二甲苯	0.35	—	—
	000719-22-2	2,6-二叔丁基苯醌	0.26	—	—
	005910-89-4	2,3-二甲基吡嗪	—	0.09	—
	014667-55-1	2,3,5-三甲基吡嗪	—	1.43	—
	000095-16-9	苯并噻唑	—	0.92	—
	288246-53-7	N-(2-三氟甲基苯)-3-吡啶甲酰胺脒	—	0.08	—
	001139-30-6	氧化石竹烯	—	0.09	—
	000872-50-4	N-甲基吡咯烷酮	—	0.65	—
	001124-11-4	2,3,5,6-四甲基吡嗪	—	6.05	—
萜烯类	005989-27-5	右旋萜二烯	0.85	0.68	13.97
	018172-67-3	左旋-beta-蒎烯	—	—	0.48
	000099-85-4	萜品烯	—	—	0.88
	000586-62-9	萜品油烯	—	—	0.37
	000091-16-7	邻苯二甲醚	0.11	—	—
醚类	000104-46-1	茴香脑	2.20	3.04	—
	000627-50-9	乙基乙烯硫醚	—	0.18	—
	010152-76-8	甲基烯丙基硫醚	—	2.78	—
	1000194-22-7	18-冠醚-6	—	—	—
酰胺类	036887-04-4	甘油单甲醚	—	—	7.93
	000625-51-4	N-(羟甲基)乙酰胺	—	1.24	—
	078191-00-1	N-甲氧基-N-甲基乙酰胺	—	0.43	—
	000067-71-0	二甲基砒	0.48	0.23	—
	004282-42-2	1-碘壬烷	0.65	—	—
其他	1000348-93-1	1-碘癸烷	0.19	—	—
	027458-90-8	二叔十二烷基二硫化物	0.14	—	—
	000090-05-1	愈创木酚	—	3.64	—
	000108-95-2	苯酚	—	0.57	—
	000096-76-4	2,4-二叔丁基苯酚	—	0.27	—
	000128-37-0	2,6-二叔丁基对甲酚	—	0.26	—
	002440-60-0	O-甲基异脲	—	—	0.50
	017082-09-6	反-肉桂酰氯	—	—	0.40
	000932-66-1	1-乙酰环己烯	—	—	0.14

† “—”表示未检出。

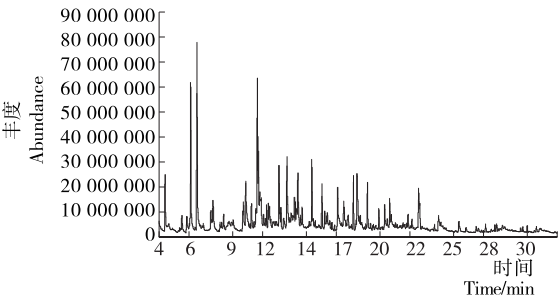


图 1 常温浸提法辣椒籽油挥发性成分总离子峰图

Figure 1 The total ion chromatogram of chilli seed oil extracted at room temperature

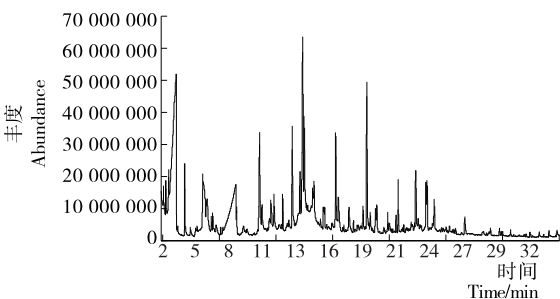


图 2 酶解-乙醇辅助法辣椒籽油挥发性成分总离子峰图

Figure 2 The total ion chromatogram of chilli seed oil extracted by enzymolysis

由表 4 可以看出,采用固相微萃取法(SPME)分别对常温浸提法、酶解-乙醇辅助法和市售辣椒油进行挥发性物质成分的测定,鉴定度均在 70% 以上,各工艺挥发性物质结果具有一定差异。

由表 4 可以看出,酶解-乙醇辅助法辣椒籽油中鉴定出的挥发性物质多于常温浸提法和市售辣椒油。辣椒籽油中挥发性物质主要是由烃类、醇类、酯类、醛酮类、羧酸类和杂环类组成(表 5)。烃类化合物在常温浸提法、酶解-乙醇辅助法所制备辣椒籽油中的比例分别是 10.96%,11.64%,种类较多,其中还包括部分烯烃,烯烃类物质相对活泼,与醛或脂

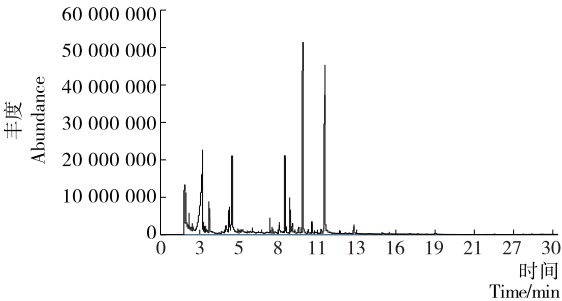


图 3 市售辣椒油挥发性成分总离子峰图

Figure 3 The total ion chromatogram of capsicol

表 5 制备工艺对辣椒籽油中挥发性化合物种类的影响

Table 5 Analysis of volatile compounds of chill seed oil under process conditions

种类	烃类	醇类	酯类	醛酮类	羧酸类	杂环类	萜烯类	醚类	酰胺等	合计
酶解-乙醇辅助法	14	7	12	1	4	7	1	3	0	56
常温浸提法	15	7	6	10	3	4	1	0	6	52
商品辣椒油	11	8	2	11	2	0	0	4	0	42

肪酸可以反应,间接对风味产生影响。如罗勒烯具有花草香,相对清新淡雅的味道。

2 种工艺下的醇类化合物分别占 4.89%,8.21%。可见酶解-乙醇辅助法制备的醇类化合物较多,醇类化合物大多气味清新,如芳樟醇具有浓青带甜的木青气息^[18]。醛酮类化合物分别占 9.21%,0.44%。可以看出在常温浸提法辣椒籽油中,醛酮类占比较大,而酶解-乙醇辅助法的醛酮类较少,醛类通常具清香风味,且感官阈值较低,如壬醛有蜡蜜花香气,对辣椒籽油的香气有一定影响。酯类分别占 7.21%,4.73%,徐丹丹等^[19]认为乙醇作为溶剂会与油脂发生酯化反应,但由表 3 可以看出,酶解-乙醇辅助法并未使酯类物质增加。羧酸类分别占 8.49%,8.29%。其中,乙酸占比最大,市售辣椒油中乙酸达到 21.12%,常温浸提法达 6.98%,而酶解-乙醇辅助法仅 0.20%,远低于其他。杂环类物质分别占 1.74%,9.32%,主要包括 2-正戊基呋喃、2,3-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2,3,5,6-四甲基吡嗪等,卢可可等^[10]表明吡嗪类化合物呈烤香味,如 2,3,5,6-四甲基吡嗪有牛、猪脂的热香气;2-戊基呋喃具有豆、果香的特征。

辣椒籽油中的挥发性成分较为复杂,包含多种物质。不同工艺间辣椒籽油的挥发性成分的数量及含量显著不同,目前尚缺乏有关辣椒籽油的特征香气成分研究,特征香气难以确定,可见辣椒籽油的复杂成分有深入研究价值。

3 结论

通过氧化值、酸价、色泽、脂肪酸组成、挥发性物质等指标,比较了酶解-乙醇辅助法和常温浸提法对辣椒籽油的品质及香气成分的影响。研究发现,各工艺辣椒籽油的酸价和过氧化值均合格,且酶解-乙醇辅助法有助于辣椒素的释放,使辣椒籽油中辣椒素含量达到 1.46 mg/g,而常温浸提法制备的辣椒籽油辣椒素为 0.54 mg/g,两者均高于市售辣椒油。辣椒籽油中共分离鉴定出 14 种脂肪酸,制备工艺对辣椒籽油脂肪酸含量有影响,对饱和脂肪酸含量的影响显著。酶

解-乙醇辅助法明显降低了辣椒籽油中单不饱和脂肪酸的含量。与市售辣椒油相比,2 种工艺辣椒籽油中的饱和脂肪酸均低于市售辣椒油,而不饱和脂肪酸均达到 75% 以上。

经鉴定,酶解-乙醇辅助法提取的辣椒籽油中挥发性物质鉴定出了 56 种,与常温浸提法 52 种和市售辣椒油 42 种相比,鉴定物质较多。综上,制备工艺对辣椒籽油的理化指标、脂肪酸含量及挥发性物质均有影响,适宜的工艺制备辣椒籽油对辣椒籽附加值的提高有积极作用,但本研究未深入阐述不同工艺对辣椒籽油品质影响的机理,工艺对辣椒素物质的溶出将是下一步的研究方向。

参考文献

[1] 桑林,江秀明. 辣椒籽油的提取及组成的研究[J]. 粮油加工, 2008(4): 59-61.

[2] 刘裕红,赵国华. 辣椒籽油的提取、脂肪酸组成及稳定性研究[J]. 粮油加工, 2009(5): 50-53.

[3] 张峰,仇农学. 响应面法优化超声波辅助提取辣椒籽油及脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2008, 33(11): 38-43.

[4] 李聚源. 红线椒籽油中脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2003, 28(6): 43-44.

[5] 常彩萍,申少斌,宋玉民. 辣椒籽油中脂肪酸成分研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(6): 3 133-3 134.

[6] 宁娜. 辣椒籽的油脂和蛋白质研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011: 1-5.

[7] 魏长庆,周琦,刘文玉. HS-SPME-GC-MS 分析新疆胡麻油挥发性成分的技术优化[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 151-157.

[8] 刘蕾. 加工技术对夏秋绿茶香气变化的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2010: 3-7.

[9] 杨继红,王华. 美国大杏仁烘烤和贮存过程中的香气成分分析[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2010, 38(12): 210-214.

[10] 周萍萍,黄健花,宋志华,等. 浓香葵花籽油挥发性风味成分的鉴定[J]. 食品工业科技, 2012, 37(14): 128-131.

(下转第 180 页)

- [6] 谢苗, 钟剑霞, 甘纯玕. 海藻多糖的药用功能与展望[J]. 中国药理学杂志, 2001, 36(8): 11-14.
- [7] 陈家童, 张斌, 白玉华, 等. 红藻多糖抗 AIDS 病毒作用的体外实验研究[J]. 南开大学学报: 自然科学版, 1998, 31(4): 22-26.
- [8] SUN Li-qin, WANG Chang-hai, SHI Quan-jian, et al. Preparation of different molecular weight polysaccharides from *Porphyridium cruentum* and their antioxidant activities[J]. Int J Biol Macromol, 2009, 45(1): 42-47.
- [9] 石全见, 孙利芹, 周妍, 等. 紫球藻胞外多糖抗氧化和免疫调节活性的研究[J]. 海洋通报, 2009, 28(5): 85-90.
- [10] 叶红, 吴涛, 周春宏. 马尾藻多糖提取工艺的优化[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(7): 22-25.
- [11] 薛志勇. 螺旋藻多糖的研究及应用[J]. 山东食品科技, 2004, 6(8): 5-6.
- [12] 印小燕, 王峰, 崔正刚. 水溶性藻多糖的提取分离[J]. 应用化工, 2011, 40(3): 387-391.
- [13] 李志平, 张弛, 周维清, 等. 巢湖蓝藻酸性多糖的理化性质及其体外抗氧化作用[J]. 食品科学, 2015, 36(5): 7-12.
- [14] PENG Lin, QIAO Shuang-kui, XU Zheng-hong, et al. Effects of culture conditions on monosaccharide composition of *Ganoderma lucidum* exopolysaccharide and on activities of related enzymes[J]. Carbohydr Polym, 2015, 133: 104-109.
- [15] ROSS K, SIOW Y, BROWN D, et al. Characterization of water extractable crude polysaccharides from cherry, raspberry, and ginseng berry fruits: chemical composition and bioactivity[J]. Int J Food Prop, 2015, 18(3): 670-689.
- [16] QUE Fei, MA Lin-chun, PAN Xin, et al. Antioxidant activities of five Chinese rice wines and the involvement of phenolic compounds[J]. Food Res Int, 2006, 39(5): 581-587.
- [17] YE Hong, WANG Ke-qi, ZHOU Chun-hong, et al. Purification, antitumor and antioxidant activities in vitro of polysaccharides from the brown seaweed *Sargassum pallidum*[J]. Food Chem, 2008, 111(2): 428-432.
- [18] 刘四光, 李文权, 邓永智, 等. 自养小球藻中多糖 PCA1 的化学结构研究[J]. 厦门大学学报: 自然版, 2007, 46(5): 679-683.
- [19] WU Qiong-ying, QU Hong-sen, JIA Jun-qiang, et al. Characterization, antioxidant and antitumor activities of polysaccharides from purple sweet potato[J]. Carbohydr Polym, 2015, 132: 31-40.
- [20] MARIA L, NAGILA MPSR, FRANK H, et al. Isolation and characterization of polysaccharides from *Agaricus blazei* Murill[J]. Carbohydr Polym, 2005, 60(1): 43-49.
- [21] KAUSIK C, UTPAL A, PATRICE L, et al. Polysaccharides from *Caulerparacemosa*: Purification and structural features[J]. Carbohydr Polym, 2007, 68(3): 407-415.
- [22] 张乔会, 王建中, 逢锦慧, 等. 杜香多糖的抗氧化活性及物理性质研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(5): 206-209.
- [23] LU Jian-ming, LIN Peter-H, YAO Qi-zhi, et al. Chemical and molecular mechanisms of antioxidants: experimental approaches and model systems[J]. J Cell Mol Med, 2010, 14(4): 840-860.
- [24] FORMAN H J, TORRES M, FUKUTO J. Redox signaling[J]. Mol Cell Biochem, 2002, 234-245(1/2): 49-62.
- [25] QIAO De-liang, KE Chun-ling, HU Bing, et al. Antioxidant activities of polysaccharides from *Hyriopsis cumingii*[J]. Carbohydr Polym, 2009, 78(2): 199-204.
- [26] CHEN Bi-lian, YOU Wen-lang, HUANG Jian, et al. Isolation and antioxidant property of the extracellular polysaccharide from *Rhodella reticulata*[J]. World J Microbiol Biotechnol, 2010, 26(5): 833-840.
- [27] 董秀芳, 李楠, 韩冬, 等. 裙带菜孢子叶多糖的超声辅助提取工艺优化及其抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 162-166.
- [28] 王凌, 孙丽芹. 绿色巴夫藻多糖及降解产品的抗氧化和保湿性能[J]. 食品科学, 2012, 33(21): 87-90.

(上接第 119 页)

- [14] SCHAGGER H. Tricine-SDS-PAGE[J]. Nat Protoc, 2006, 1(1): 16-22.
- [15] WANG Shao-yun, ZHAO Jun, CHEN Lin, et al. Preparation, isolation and hypothermia protection activity of antifreeze peptides from shark skin collagen[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 55(1): 210-217.
- [16] JIA Chun-li, HUANG Wei-ning, WU Chao, et al. Characterization and yeast cryoprotective performance for thermostable ice-structuring proteins from Chinese Privet (*Ligustrum Vulgare*) leaves[J]. Food Research International, 2012, 49(1): 280-284.
- [17] 孙丽洁, 张晖, 王立, 等. 鱼皮抗冻多肽的制备及其对冷冻面团热力学性质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(7): 87-92.
- [18] PATRICIA L P, JAMES H B, GRAHAM G S, et al. 渗透压和乙醇对酵母活力和形态的影响[J]. 啤酒科技, 2004(9): 61-65.
- [19] 张锐昌, 王琦, 张应龙, 等. Tricine-SDS-PAGE 测定小麦蛋白酶解物分子量分布[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(12): 168-171.

(上接第 165 页)

- [11] 周萍萍, 黄健花, 李佳, 等. 烘烤条件对葵花籽油风味和品质的影响[J]. 中国油脂, 2013, 38(12): 1-5.
- [12] 屈小媛, 杨毓银, 谢小林, 等. 蓝莓籽油挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 中国调味品, 2014, 39(6): 124-127.
- [13] 沈文娇. 辣椒籽油的制备及其在肉制品中的应用[D]. 天津: 天津农学院, 2017: 26-41.
- [14] 邢立民. 深色油脂酸值测定新方法的研究[J]. 内蒙古科技与经济, 2008(8): 80-81.
- [15] 王燕, 夏延斌, 夏菠, 等. 高效液相色谱法测定辣椒素及辣度计算[J]. 辣椒杂志, 2006(1): 37-41.
- [16] 张甫生, 宁娜, 肖丽, 等. 精炼辣椒籽油的品质分析研究[J]. 食品工业, 2013, 34(5): 163-167.
- [17] 孙远明, 余群力. 食品营养学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2006: 54-55.
- [18] 卢可可. 辣椒籽油的亚临界萃取工艺及其挥发性香气物质研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016: 26-36.
- [19] 徐丹丹, 李祁广, 罗松, 等. 辣椒籽油提取工艺优化[J]. 湖南农业科学, 2016(2): 98-100.