

辣椒面颗粒度对辣椒油理化性质和挥发性风味物质的影响

Study on the effects of granularity of paprika on physicochemical properties and volatile flavor compounds of chili oil

杨芳 邓凤琳 贾洪锋 袁海彬 姚坤龙

YANG Fang DENG Fenglin JIA Hongfeng YUAN Haibin YAO Kunlong

(四川旅游学院食品学院, 四川 成都 610100)

(College of Food Science and Technology, Sichuan Tourism University, Chengdu, Sichuan 610100, China)

摘要:目的:研究辣椒面颗粒度对辣椒油理化性质和挥发性风味物质的影响。方法:采用高效液相色谱、色差仪等测定不同颗粒度(35, 30, 26, 20 目)机械粉碎的辣椒面制备辣椒油样品(KLD2-KLD5)的辣椒素类物质含量、色差和过氧化值,利用气相色谱—离子迁移谱(GC-IMS)结合同成分分析(PCA)、偏最小二乘判别分析(PLS-DA)、热图聚类分析等多元统计方法对辣椒油样品的挥发性风味物质的种类和含量进行测定和统计学分析,并与传统手工磨制辣椒油样品(KLD1)进行对比。结果:KLD2-KLD5 辣椒油样品中,辣椒素含量、二氢辣椒素含量、辣椒素类物质总量、斯科维尔指数和辣度均随辣椒面颗粒度的增大而减小,过氧化值随辣椒面颗粒度的增大而增大,亮度 L^* 随辣椒面颗粒度的减小呈先增加后减小趋势($P < 0.05$)。经 GC-IMS 共鉴定出 58 种挥发性有机化合物(VOCs),主要包括醇类 10 种、醛类 18 种、酮类 12 种、羧酸类 4 种、酯类 7 种、杂环类 5 种、硫醚类 2 种。由 GC-IMS 指纹图谱结合 VOCs 的相对百分含量可知,KLD2-KLD5 样品的 VOCs 种类相同,含量各有差异;KLD1 样品的 VOCs 种类和含量与 KLD2-KLD5 的差异较大。经 PLS-DA 共筛选出 5 种辣椒油的关键差异标志物 14 种。5 种辣椒油样品 VOCs 的 PCA、最邻近分析、热图聚类分析结果与 GC-IMS 指纹图谱结果一致,能将各样品准确区分,KLD1 风味最为独特。结论:辣椒面颗粒度对辣椒

油中辣椒素和二氢辣椒素的溶出率、过氧化值、亮度 L^* 影响较大且差异显著($P < 0.05$),对辣椒油挥发性风味化合物的种类无明显影响,但各样品的 VOCs 含量存在一定差异。

关键词:辣椒油;辣椒面;颗粒度;气相色谱—离子迁移谱;挥发性风味物质;偏最小二乘判别分析

Abstract: Objective: This study aimed to investigate the effects of granularity of paprika on the physical and chemical properties and volatile flavor compounds of chili oil. **Methods:** Chili oil samples (KLD2-KLD5) were prepared from mechanically crushed paprika with different granularity (35, 30, 26, 20 mesh), and the content of capsaicinoids, chromatic aberration value, and peroxide value of oil samples were determined by high performance liquid chromatography (HPLC), colorimeter and other methods. The types and contents of volatile flavor compounds were detected and analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) combined with principal component analysis (PCA), partial least squares discriminant analysis (PLS-DA), and heat map cluster analysis. In addition, a comparative analysis was performed with the traditional hand-milled chili oil sample (KLD1). **Results:** In the KLD2-KLD5 chili oil samples prepared with mechanically crushed paprika, the concentration of capsaicin, dihydrocapsaicin and capsaicinoids, scoville heat units (SHU) and pungency degree decreased with the increase of the granularity of paprika. The peroxide value increases with the increase of the granularity, and the brightness L^* increased first and then decreased with the decrease of the granularity, and there was a significant difference ($P < 0.05$) had been observed. A total of 58 volatile organic compounds (VOCs) were identified by GC-IMS, mainly including: alcohols, aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, heterocyclics and thioethers, with 10, 18, 12, 4, 7, 5 and 2 types respectively.

基金项目:四川省自然科学基金项目(编号:2022NSFSC1750);四川旅游学院餐饮食品感官品质智能评价科研创新团队项目(编号:19SCTUTY04);四川旅游学院大学生创新创业训练计划项目(编号:202111552051)

作者简介:杨芳,女,四川旅游学院副教授,硕士。

通信作者:贾洪锋(1981—),男,四川旅游学院教授,硕士。

E-mail: jiahongfeng_cq@163.com

收稿日期:2023-02-03 **改回日期:**2023-06-05

GC-IMS fingerprints combined with the relative percentage of VOCs showed that the types of VOCs in KLD2-KLD5 samples were the same, but the contents were different. The types and content of VOCs in KLD1 were quite different from those in KLD2-KLD5. Fourteen key differential markers of 5 chili oils were screened by PLS-DA. The results of principal component analysis, nearest neighbor analysis, and heat map clustering analysis of VOCs in five kinds of chili oil samples were consistent with the results of GC-IMS fingerprints. These samples could be accurately distinguished and the flavor of KLD1 was the most unique. **Conclusion:** The granularity of paprika had a significant impact on the dissolution rate of capsaicin and dihydrocapsaicin in chili oil, peroxide value, and brightness L^* ($P < 0.05$), but has no effect on the types of volatile flavor compounds in chili oil. However, the content of volatile flavor compounds in each sample had a certain difference.

Keywords: chili oil; paprika; granularity; gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); volatile flavor compounds; partial least squares discriminant analysis (PLS-DA)

辣椒油俗称红油,是辣椒深加工产业的主要产品之一^[1]。在传统川菜的 25 种复合味型中,就有直接用辣椒油命名的“红油味”,常见用红油调味的经典川菜有红油火锅、毛血旺等^[2]。此外,辣椒油产业也是贵州、四川等省份的支柱产业之一^[3]。

辣椒油除含有丰富的辣椒素类化合物、类胡萝卜素等营养成分外^[4],更因其独特的风味而深受广大消费者的喜爱^[5]。辣椒油的风味取决于所用干辣椒原料、加工条件等。加工条件的控制对风味物质的形成至关重要,在其加工过程中会发生氧化、水解、降解、脱羧、脱水、美拉德反应和 Strecker 降解反应等,从而促使香气前体物质释放香味^[6]。由于加入的原配料和加工工艺不同,辣椒油的色泽、亮度、辣味、香味、口感等综合评价所体现出来的风味各异^[3,7-8]。季德胜等^[5]采用感官评价结合顶空-固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术研究了不同煎制条件制备的北京红辣椒油的风味物质组成,发现煎制程度显著影响辣椒油中酮类、呋喃类、萜烯类及烯醛类等化合物的种类和峰面积。杨芳等^[9]采用气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)等技术研究了 5 种不同品种辣椒对制成的辣椒油的辣椒素类物质含量、色差、过氧化值、挥发性有机化合物的影响,结果表明用涮辣制备的辣椒油中辣椒素含量、辣度、红度、黄度均最高,过氧化值最低,风味物质中酯类物质最多且风味最为独特。张洪新等^[8]采用 HS-SPME-GC-MS 技术对 14 种辣椒油制品—辣椒油和油辣椒的挥发性香气成分进行测定,其中辣椒油中共检出 48 种挥发性成分,油辣椒中检出 52 种挥发性成分,主要包括烷烃类、烯烃类、

醛类、酮类、酯类、醇类。Loizzo 等^[10]以橄榄油作为油基制作辣椒油,研究了辣椒油的总酚、总黄酮含量和抗氧化活性。Caporaso 等^[11]采用 SPME-GC-MS 技术研究了辣椒油在灌装 30 d 内的辣椒素、抗氧化活性和挥发性风味成分的变化规律。李东等^[12]以精制牛油和干制辣椒为主要原料,利用热浸法制取辣椒风味牛油,优化了辣椒风味牛油加工工艺。杨慧等^[13]采用感官评价及 GC-IMS 分析了不同油温下由辣椒粉和香辛料混合制备的复合辣椒油的风味特征及挥发性有机化合物(VOCs),GC-IMS 共鉴定出醛类、酮类及萜烯类 VOCs 45 种,油温对辣椒油中 VOCs 的种类无影响,不同油温的辣椒油香气特异性明显。

GC-IMS 联用技术是近年来出现的一种新型气相分离和检测技术,具有高分辨率、高灵敏度、分析高效、操作简便等特点,特别适合于挥发性有机化合物的痕量检测,被广泛应用于食品品质检测^[14-16]、中药材挥发性有机物的鉴定和表征^[17]、环境中关键气味物质的监测^[18-19]等方面。目前,有关辣椒油品质影响因素的研究主要集中在煎制条件、辣椒种类、载体油脂种类、灌装时间等,而采用 GC-IMS 技术研究辣椒颗粒度对辣椒油特征风味和品质的研究尚未见报道。

研究拟基于 GC-IMS 等技术对不同颗粒度辣椒面制备的辣椒油的理化性质和挥发性风味物质进行测定,通过主成分分析(PCA)、偏最小二乘判别分析(PLS-DA)、热图聚类分析等方法进行多元统计分析,并与传统手工磨制辣椒油样品进行对比分析,以期对开发特异香型辣椒油和辣椒油的工业化、标准化生产提供依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

干红二荆条辣椒:市售;
精制食用盐:四川省盐业总公司;
金龙鱼玉米油:益海嘉里(重庆)粮油有限公司;
冰乙酸、可溶性淀粉、碘化钾、硫代硫酸钠、二氯甲烷:分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

1.2 主要仪器设备

食品风味分析仪:FlavorSpec[®]型,含 CTC 自动顶空进样器、Laboratory Analytical Viewer(LAV)分析软件、GC×IMS Library Search 软件及软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对物质进行定性分析,德国 GAS 公司;
高效液相色谱仪:戴安 Ultimate 3000 型,赛默飞世尔科技有限公司;
万分之一分析天平:IS128 型,上海西塘生物科技有限公司;
粉碎机:FP12Q2-400A 型,美的集团股份有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 参照文献^[9]并修改。干红二荆条辣

椒,微波功率 1 000 W 下加热 1 min,冷却,粉碎,过筛,加入 4%(以辣椒面质量计)食盐,混匀备用。称取 100 g 玉米油,180 °C 熬制,加入至预先准备好的 24 g 辣椒面中,迅速搅拌 1 min,自然降温,浸提 24 h,取上清油液,编号待测。在模拟传统手工磨制辣椒油模型时,辣椒面在研钵中手工研磨 20 min(不过筛,颗粒直径 ≤ 2 mm),其他制备环节与上述工艺相同。

样品编号规则:手工磨制辣椒油样品编号为 KLD1;经机械粉碎后依次用 35,30,26,20 目的样品筛过筛,分别得到颗粒直径 ≤ 0.50 , $0.50\sim 0.60$, $0.60\sim 0.71$, $0.71\sim 0.90$ mm 的辣椒面,再分别制备成辣椒油样品,对应编号依次为 KLD2、KLD3、KLD4、KLD5。

1.3.2 辣椒素类物质检测 参照 GB/T 21266—2007。色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈(4.6 mm \times 250 mm \times 5 μ m)石英毛细管柱;流动相为甲醇+水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}$ 为 65:35);紫外光波长 280 nm;流速 1 mL/min;柱温 30 °C。

1.3.3 过氧化值测定 参照 GB 5009.227—2016。

1.3.4 色差测定 利用色差仪测定样品的亮度 L^* 、红度 a^* 、黄度 b^* 值,平行测定 3 次。

1.3.5 挥发性有机化合物(VOCs)检测 取 1.5 g 辣椒油样品于 20 mL 顶空瓶中,80 °C 孵化 20 min,顶空进样,进样体积 500 μ L;进样针温度 85 °C;振荡加热;孵化转速 500 r/min;不分流;清洗时间 5 min,采用气相—离子迁移谱仪进行测定;分析时间 40 min;平行测定 3 次。

(1) GC 条件:色谱柱为 WAX (30 m \times 0.53 mm \times 1 μ m)石英毛细管柱;色谱柱温度 60 °C;载气为 N₂(纯度 $\geq 99.999\%$);IMS 温度 45 °C;载气流速:0~2 min,2 mL/min;2~10 min,10 mL/min;10~40 min,100 mL/min。

(2) IMS 条件:漂移管长度 9.8 cm,管内线性电压 500 V/cm,漂移管温度 45 °C,漂移气为 N₂(纯度 $\geq 99.999\%$),漂移气流速 150 mL/min。

1.3.6 数据处理 利用 Flavor Spec[®] 配备的 Laboratory Analytical Viewer(LAV)分析软件及 GC \times IMS Library Search 定性软件对辣椒油样品的 VOCs 进行采集和分析;利用软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对物质

进行定性分析。采用 Excel 和 Origin 软件进行数据统计和绘图;采用 SPSS 26.0 软件对样品间差异进行 ANOVA 检验分析,利用 Duncan 方法进行显著性差异($P<0.05$)分析;采用 SIMCA 14.1 软件进行偏最小二乘判别分析(PLS-DA);运用 R 语言进行热图聚类分析,结果用平均值 \pm 标准差表示。

2 结果与分析

2.1 辣椒油中辣椒素类物质含量

由表 1 可知,5 种辣椒油样品的辣椒素类物质总量、辣度分别为 0.142~0.384 g/kg,14.60~39.44。辣椒油样品的辣椒素含量、二氢辣椒素含量、辣椒素类物质总量、斯科维尔指数和辣度随辣椒面颗粒度的增大而减小,且差异显著($P<0.05$),与尹敏等^[20-21]的结果一致,其原因可能是辣椒面颗粒度越细,辣椒面与植物油接触面越大,更有利于辣椒素、二氢辣椒素等辣味物质的溶出。在传统手工辣椒油模型 KLD1 样品中,由于各种颗粒度的辣椒面共存,其辣椒素类物质含量位于 KLD2 与 KLD3 之间。因此,生产辣椒油时,可根据辣椒油所需辣度来选择适宜的辣椒面颗粒度。

2.2 辣椒油的过氧化值

由图 1 可知,KLD2~KLD5 中过氧化值依次为 KLD2<KLD3<KLD4<KLD5,且差异显著($P<0.05$)。其原因可能为 KLD2~KLD5 均为机械粉碎的辣椒面,粉碎方式相同,仅辣椒面颗粒度不同,辣椒素类等具有还原性的物质的溶出呈规律性变化,即辣椒面颗粒度越小,溶出率越高,还原能力越强,从而使得辣椒油样品过氧化值越低。因此,制备辣椒油时,可根据产品对抗氧化能力的需求来选择合适的辣椒面颗粒度。传统手工辣椒油模型 KLD1 的过氧化值与 KLD4 的相当,可通过控制辣椒面颗粒度来调控过氧化值。

2.3 辣椒油的色差

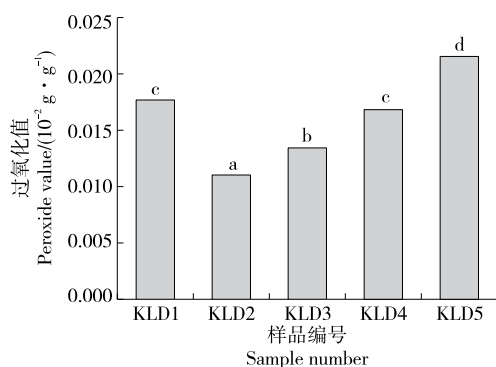
由图 2 可知,KLD2~KLD5 的 L^* 、 a^* 、 b^* 的变化规律均为 KLD3>KLD4>KLD5>KLD2,即随着辣椒面颗粒度的减小呈先增加后减小趋势,在 KLD3 时达到最大

表 1 辣椒油中辣椒素类物质含量[†]

Table 1 Content of capsaicinoids in chili oil samples ($n=3$)

编号	辣椒素含量/ (g \cdot kg ⁻¹)	二氢辣椒素含量/ (g \cdot kg ⁻¹)	辣椒素类物质总量/ (g \cdot kg ⁻¹)	斯科维尔指数 (SHU)	辣度级别
KLD1	0.156 \pm 0.004 ^b	0.054 \pm 0.002 ^b	0.234 \pm 0.003 ^b	3 603.00 \pm 45.03 ^b	24.02 \pm 0.30 ^b
KLD2	0.249 \pm 0.005 ^a	0.096 \pm 0.001 ^a	0.384 \pm 0.006 ^a	5 916.33 \pm 89.49 ^a	39.44 \pm 0.60 ^a
KLD3	0.130 \pm 0.002 ^c	0.049 \pm 0.000 ^c	0.199 \pm 0.002 ^c	3 073.67 \pm 31.79 ^c	20.49 \pm 0.21 ^c
KLD4	0.117 \pm 0.001 ^d	0.044 \pm 0.001 ^d	0.179 \pm 0.001 ^d	2 760.33 \pm 15.50 ^d	18.40 \pm 0.10 ^d
KLD5	0.093 \pm 0.003 ^e	0.035 \pm 0.001 ^e	0.142 \pm 0.003 ^e	2 189.33 \pm 40.82 ^e	14.60 \pm 0.27 ^e

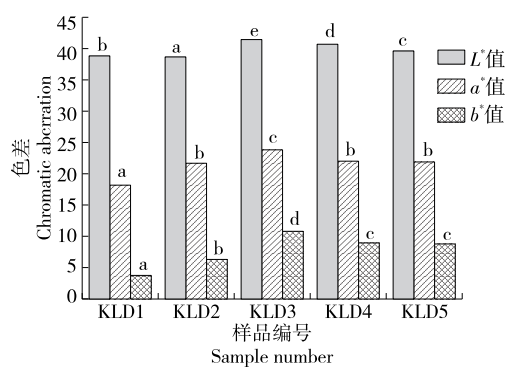
[†] 同列小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)。



小写字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)

图 1 辣椒油样品的过氧化值

Figure 1 Peroxide value of chili oil samples



小写字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)

图 2 辣椒油样品的色差值

Figure 2 Chromatic aberration value of chili oil samples

值且与其余样品间差异显著 ($P < 0.05$)。造成这一现象的原因可能是随着辣椒面颗粒度的增大,辣椒面与植物油的接触面积减小,而使得色素成分萃取效率降低;但是辣椒面颗粒度进一步减小,较大的接触面积使辣椒面边缘接触热油后发生美拉德反应,生成更多焦黑物质,使得

样品变暗变黑^[22],与陈吉江等^[4]的结果一致。传统手工辣椒油模型 KLD1 的 L^* 较暗, a^* 和 b^* 均较小。

2.4 辣椒油的挥发性风味物质

2.4.1 辣椒油挥发性风味物质的鉴定 由表 2 可知,5 种辣椒油中共检出 58 种 VOCs, 74 个信号峰, 分别为醇类

表 2 辣椒油中已定性挥发性有机化合物列表[†]

Table 2 List of qualitative VOCs in chili oil samples

编号	化合物名称	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	气味描述
A1	(Z)-3-己烯醇	1 359.8	937.679	1.232 22	辛辣、清香
A2	戊醇-M	1 269.0	771.844	1.254 21	辛辣、杂醇香
A3	戊醇-D	1 268.3	770.829	1.512 37	辛辣、杂醇香
A4	3-甲基-1-丁醇	1 225.8	705.874	1.241 04	辛辣味、果香
A5	1-戊烯-3-醇	1 182.6	637.874	0.940 73	辛辣味
A6	1-丁醇-M	1 166.8	605.397	1.183 09	果香
A7	1-丁醇-D	1 166.3	604.382	1.378 02	果香
A8	2-甲基-1-丙醇	1 114.6	508.979	1.172 55	酒香
A9	1-丙醇-M	1 061.1	431.666	1.111 03	酒精味、发酵味
A10	1-丙醇-D	1 060.1	430.406	1.249 54	酒精味、发酵味
A11	乙醇	956.0	325.218	1.130 97	酒香
A12	叔丁醇	930.3	306.952	1.319 85	酒香
A13	2-丁醇	1 043.4	409.620	1.147 76	果香
B1	苯乙醛	1 762.9	2 248.677	1.256 98	玫瑰香、甜香
B2	3-甲硫基丙醛	1 476.9	1 208.825	1.093 56	土豆味、蔬菜味
B3	壬醛	1 404.7	1 033.538	1.476 48	柑橘香、脂肪香
B4	(E)-2-辛烯醛	1 440.6	1 117.416	1.334 25	辛辣、脂肪香
B5	(E)-2-庚烯醛-M	1 334.3	887.086	1.260 05	辛辣、脂肪香
B6	(E)-2-庚烯醛-D	1 333.6	885.755	1.668 18	辛辣、脂肪香
B7	辛醛	1 291.9	809.396	1.378 02	脂肪香
B8	2-己烯醛	1 261.9	760.680	1.192 31	清香、脂肪香
B9	(E)-2-己烯醛	1 234.8	719.068	1.181 77	清香、脂肪香
B10	庚醛-M	1 203.1	673.397	1.329 29	脂肪香、柑橘香
B11	庚醛-D	1 201.6	671.367	1.699 41	脂肪香、柑橘香
B12	(E)-2-戊烯醛-M	1 155.0	582.054	1.105 37	果香、辛辣味
B13	(E)-2-戊烯醛-D	1 155.0	582.054	1.359 58	果香、辛辣味

续表 2

编号	化合物名称	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	气味描述
B14	己醛-M	1 107.3	496.800	1.260 80	青草香、脂肪香
B15	己醛-D	1 109.1	499.845	1.562 43	青草香、脂肪香
B16	戊醛-M	1 008.5	369.309	1.173 99	发酵香、果香
B17	戊醛-D	1 009.0	369.938	1.424 78	发酵香、果香
B18	3-甲基丁醛	938.4	312.620	1.398 55	巧克力桃脂味
B19	丁醛	901.1	287.426	1.281 02	巧克力味
B20	丙烯醛	877.2	272.309	1.061 72	果香
B21	丙醛	827.2	243.335	1.139 37	飘逸辛辣味
B22	2-甲基丙醛	839.7	250.263	1.279 97	花香、辛辣味
B23	二乙醇缩乙醛	919.2	299.393	1.035 48	甜香、坚果香
C1	1-羟基-2-丙酮-M	1 316.7	853.801	1.048 25	辛辣的甜味
C2	1-羟基-2-丙酮-D	1 316.8	854.053	1.230 50	辛辣的甜味
C3	乙偶姻-M	1 301.8	826.650	1.059 27	奶油味
C4	乙偶姻-D	1 302.3	827.665	1.330 61	奶油味
C5	1-辛烯-3-酮	1 314.6	849.993	1.284 51	蘑菇味
C6	环己酮	1 316.2	853.038	1.151 47	薄荷味
C7	2-庚酮	1 191.1	656.143	1.264 75	果味、辛辣味、木味
C8	4-甲基-3-戊烯-2-酮	1 133.2	541.457	1.111 96	土豆味
C9	2,3-戊二酮	1 085.3	463.789	1.226 46	黄油味
C10	1-戊烯-3-酮-M	1 048.0	415.289	1.076 41	辛辣味
C11	1-戊烯-3-酮-D	1 046.5	413.399	1.311 45	辛辣味
C12	2-戊酮	1 004.4	364.900	1.347 13	果味
C13	丁二酮	976.1	340.335	1.183 44	黄油味
C14	2-丁酮	926.6	304.432	1.247 44	果香
C15	丙酮	852.9	257.822	1.114 18	苹果香、梨香
D1	丁酸-D	1 715.7	2 029.733	1.363 14	尖锐乳酪味
D2	丁酸-M	1 715.7	2 029.733	1.160 14	尖锐乳酪味
D3	丙酸	1 640.6	1 724.476	1.109 86	酸味
D4	异丁酸-M	1 631.5	1 690.792	1.147 10	酸味
D5	异丁酸-D	1 631.5	1 690.792	1.368 72	酸味
D6	乙酸-M	1 504.9	1 284.484	1.052 12	酸味
D7	乙酸-D	1 504.9	1 284.484	1.154 55	酸味
E1	二氢-2(3H)-呋喃酮	1 715.2	2 027.628	1.087 51	奶油味
E2	乙酸丁酯	1096.6	479.536	1.235 90	香蕉味
E3	丁酸乙酯	1 069.8	443.003	1.199 18	果香
E4	乙酸异丁酯	1 035.5	400.172	1.232 75	香蕉香
E5	乙酸乙酯	907.9	291.835	1.338 74	甜果香
E6	乙酸甲酯	844.1	252.783	1.200 23	甜果香
E7	乙酸丙酯	1 010.2	371.198	1.504 53	果香
E8	γ -丁内酯	1 670.0	1 838.158	1.094 96	奶油味
F1	糠醛-M	1 493.7	1 253.654	1.091 70	木香、甜香
F2	糠醛-D	1 496.3	1 260.827	1.335 67	木香、甜香
F3	2-糠基甲硫醇	1 430.2	1 092.268	1.104 74	烘焙咖啡味
F4	2,5-二甲基吡嗪	1 338.2	894.650	1.097 47	坚果味、烘烤味
F5	甲基吡嗪	1 280.9	791.128	1.082 98	坚果香
F6	噻吩	1 037.6	402.692	1.035 48	大蒜味
G1	二乙基二硫醚	1 201.6	671.367	1.135 67	大蒜、洋葱香气
G2	二甲基硫醚	808.4	233.257	0.957 83	洋葱味

† “-M”表示单体,“-D”表示二聚体;A为醇类;B为醛类;C为酮类;D为酸类;E为酯类;F为杂环类;G为硫醚类。

10 种(二聚体 3 个)、醛类 18 种(二聚体 5 个)、酮类 12 种(二聚体 3 个)、羧酸类 4 种(二聚体 3 个)、酯类 7 种、杂环类 5 种(二聚体 1 个)、硫醚类 2 种。其中醛类物质种类多,含量高,阈值低^[23],可为辣椒油提供辛辣味、脂肪香、青香等,对辣椒油风味贡献大,与杨慧等^[13]的结果一致。

2.4.2 辣椒油样品中 VOCs 的二维差异谱图和指纹图谱

图 3 以 KLD1 为参照,其余谱图扣除 KLD1 中的信号峰,得到对应样品的 GC-IMS 二维差异谱图。由图 3 可知,KLD2~KLD5 的 VOCs 种类相同,仅浓度有差异;传统手工磨制的辣椒油样品 KLD1 的 VOCs 与 KLD2~KLD5 的差异较大,可能与辣椒面的粉碎方式有关。

由图 4 可知,在 KLD2~KLD5 中,B 框中乙酸乙酯、乙酸丙酯、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-丁醇及未定性的 15, 17 号物质随辣椒面颗粒度的减小而增加,据此判断,辣椒面颗粒度越小,辣椒油的果香味越浓郁。C 框中的丁酸、异丁酸、(E)-2-辛烯醛、(E)-2-庚烯醛、(E)-2-己

烯醛、(E)-2-戊烯醛、庚醛等 VOCs 随辣椒面颗粒度的变细而减少,随着辣椒面颗粒度增大,辣椒油的清香、脂肪香味越浓郁。未定性的物质尚需进一步研究定性。

与传统手工辣椒油模型 KLD1 样品相比,A 框中的化合物在 KLD2~KLD5 中的含量与颗粒度大小无明显关联,据此推测,该部分风味化合物在样品中的含量差异是由辣椒面的粉碎方式不同所致。A 框中的糠醛、甲硫基丙醛、2-己烯醛、丙烯醛、二氢-2(3H)-咪喃酮、 γ -丁内酯、1-辛烯-3-酮、环己酮、4-甲基-3-戊烯-2-酮、2-戊酮、2-丁酮、2,3-戊二酮、2-糠基甲硫醇、2,5-二甲基吡嗪、甲基吡嗪、二乙基二硫醚、乙酸丁酯、丁酸乙酯、乙酸异丁酯、乙酸甲酯、噻吩,以及未定性的 1~6, 8, 10~14, 16 号物质在 KLD1 中含量较多,特别是 2,3-戊二酮贡献了巧克力、奶油香气。因此,相对 KLD2~KLD5 而言,手工研磨的辣椒面制备的辣椒油样品的辛辣味、脂肪香气、果香、坚果味、烘烤味更浓,而酒精味、酸味、洋葱味较淡,与尹敏

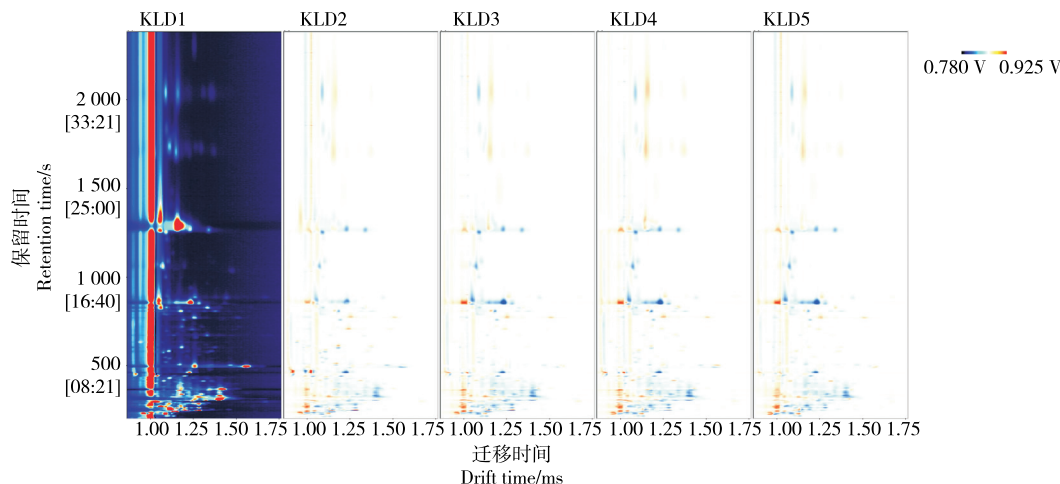


图 3 辣椒油样品 VOCs 的二维差异谱图

Figure 3 Two-dimensional difference spectra of VOCs in chili oil samples

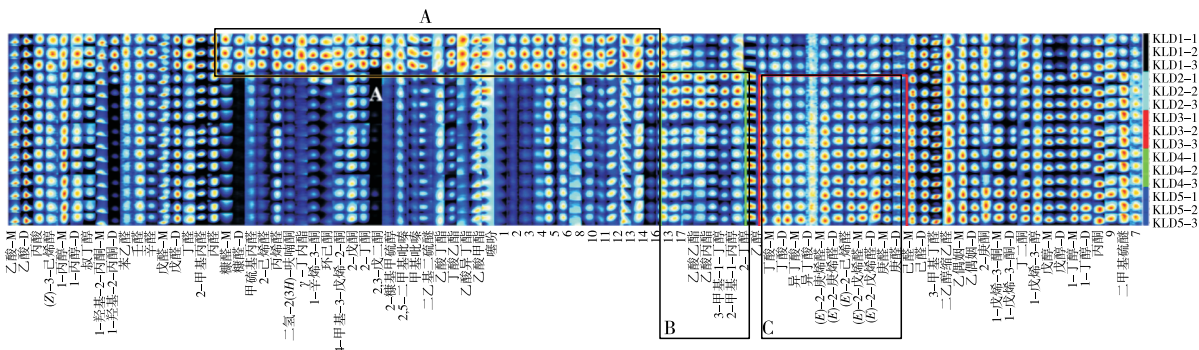


图 4 辣椒油样品 VOCs 的指纹谱图

Figure 4 Fingerprint spectra of VOCs in chili oil samples (n=3)

等^[20]的结果一致,即手工研磨的辣椒颗粒制备的辣椒油香味比机械粉碎制备的辣椒油更突出。

2.4.3 辣椒油样品 VOCs 相对含量 由图 5 可知,5 种辣椒油样品中,酸类、醛类和酮类化合物总的含量占比较大,与陈吉江等^[4]的结果一致。在 KLD2~KLD5 中,醛类化合物总的相对含量随辣椒面颗粒度的变细逐渐减少;醇类和酮类化合物总的相对含量随辣椒面颗粒度的变细呈先减少后增多趋势;酯类、杂环类、硫醚类化合物总的相对含量受辣椒面颗粒度的影响较小。结合图 5 和表 2 可知,5 种辣椒油样品中,醛类、酮类、酯类、杂环类化合物的相对含量在 KLD1 中最高,分别为 KLD2~KLD5 的 1.11~1.21,1.43~1.63,2.16~2.21,2.50~2.96 倍,而醇类、酸类、硫醚类在 KLD1 中最少,分别为 KLD2~KLD5 的 74%~82%,92%~98%,54%~59%。

2.4.4 辣椒油 VOCs 的主成分分析(PCA) 由图 6 和图 7 可知,PCA1 贡献率为 73%,PCA2 贡献率为 16%,累计贡献率为 89%。样品 KLD1 与其他样品距离非常远,差异主要在 PCA1,说明 KLD1 中的 VOCs 与其余 4 种样品间差异明显。而 KLD2~KLD5 距离较近,说明这 4 种样品的风味成分较相似,但仍各自成组,差异主要体现在 PCA2。因此,使用 GC-IMS 技术结合 PCA,可以将 5 种

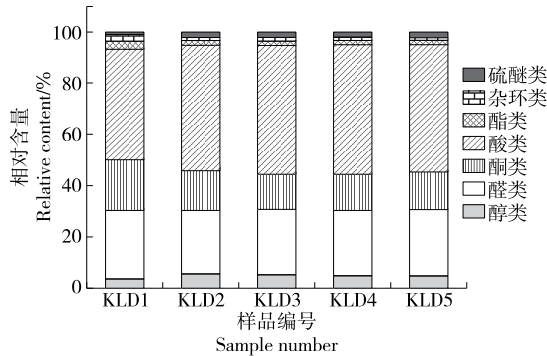


图 5 辣椒油样品中 VOCs 相对含量

Figure 5 Relative content of VOCs in chili oil samples

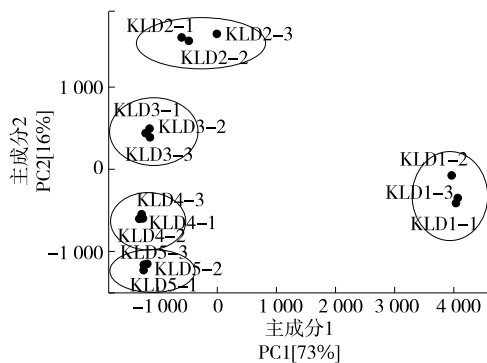


图 6 辣椒油样品 VOCs 的主成分分析

Figure 6 Principal component analysis of VOCs in chili oil samples

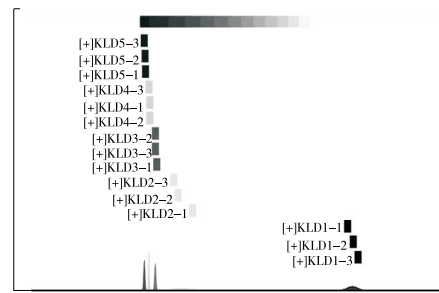


图 7 辣椒油样品 VOCs 的最邻近分析图

Figure 7 The nearest neighbor analysis diagram of VOCs in chili oil samples

辣椒油样品准确地判别区分。

2.4.5 辣椒油 VOCs 的偏最小二乘判别分析(PLS-DA)

由图 8 可知, $R^2X=0.956, R^2Y=0.984, Q^2=0.916$,说明该模型可靠,能对 5 种辣椒油样品的风味进行较好的预测。

根据计算变量投影重要性(VIP)筛选出对 5 种辣椒油香气轮廓有重要影响的关键差异标志物^[25](VIP>1.2),结果如图 9 所示。由图 9 可知,14 种关键差异标志物(VIP>1.2)共 17 个峰,为 D7 和 D6(乙酸)、C15(丙酮)、B15(己醛-D)、化合物 9、C2 和 C1(1-羟基-2-丙酮)、B17(戊醛-D)、B20(丙烯醛)、C4 和 C3(乙偶姻)、B18(3-甲基丁醛)、D2(丁酸-M)、E1(二氢-2(3H)-呋喃酮)、D4(异丁酸-M)、B23(二乙醇缩乙醛)、C13(丁二酮)。结合表 2 可知,14 种关键差异标志物由 5 种醛类、4 种酮类、3 种酸类、1 种酯类和未定性的 9 号物质组成,其载荷如图 10 所示,其中 C2 和 C1(1-羟基-2-丙酮)、B18(3-甲基丁醛)、E1(二氢-2(3H)-呋喃酮)、B20(丙烯醛)、D2(丁酸-M)、D4(异丁酸-M)、B23(二乙醇缩乙醛)对第 1 主成分贡献较大,B15(己醛-D)、B17(戊醛-D)、D6(乙酸-M)、C15(丙酮)、C4(乙偶姻-D)对第 2 主成分贡献较大。

2.4.6 辣椒油 VOCs 的热图聚类分析 由图 11 可知,

KLD1 最先分组,风味最为独特,14 种关键差异标志物中,B20(丙烯醛)、C2和C1(1-羟基-2-丙酮)、E1(二氢-2

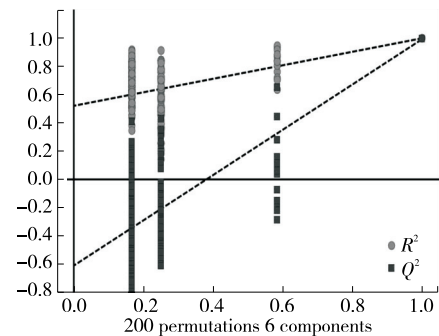


图 8 辣椒油样品 VOCs 的 PLS-DA 置换图

Figure 8 Permutation test plots of PLS-DA based on the VOCs of chili oil samples

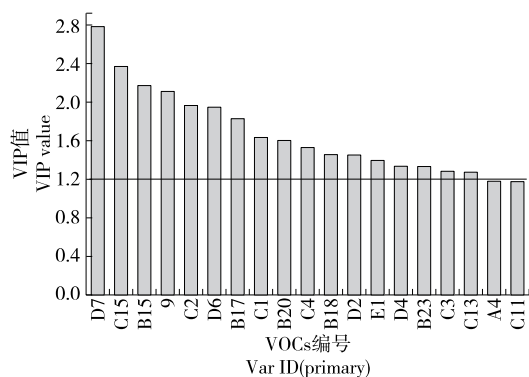


图 9 辣椒油样品 PLS-DA 关键差异标志风味物质的 VIP 值图

Figure 9 VIP scores of PLS-DA based on the VOCs of chili oil samples(VIP>1.2)

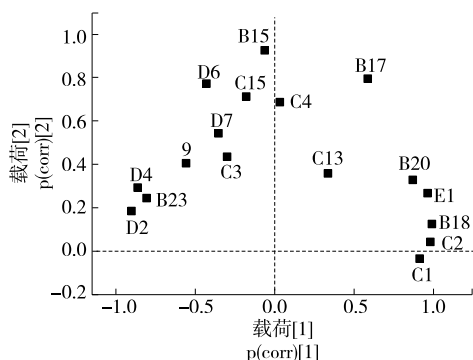


图 10 辣椒油样品 PLS-DA 标志差异风味物质的载荷图
Figure 10 Scores plot of PLS-DA based on the VOCs of chili oil samples

(3H)-呋喃酮)、B18(3-甲基丁醛)、B17(戊醛-D)在 KLD1 中含量较高;辣椒面颗粒度较大的辣椒油样品 KLD4 和 KLD5 中,均有 3~4 种关键差异标志物含量较高而分组,其中,KLD5 中酮类物质 C4 和 C3(乙偶姻)、C15(丙酮)、C13(丁二酮)含量较高,KLD4 中 D7 和 D6(乙酸)、B23(二醇缩乙醛)含量较高;在颗粒度较小的辣椒油样品 KLD2 和 KLD3 中,14 种关键差异标志物含量均较低,而再分组,颗粒度最细的样品 KLD2 中,14 种关键差异标志物均低。综上,在 KLD2~KLD5 4 种辣椒油样品中,随着颗粒度的变细,高含量关键差异标志物的种类递减,差异明显,与 PCA 分析一致。

3 结论

试验表明,辣椒面的颗粒度对辣椒油中辣椒素和二氢辣椒素的溶出率、过氧化值、亮度 L^* 影响较大且差异显著($P<0.05$),对辣椒油挥发性风味化合物的种类无明显影响,但使得各样品在挥发性有机化合物含量上呈现出一定差异。采用 GC-IMS 检测技术并结合 PCA、PLS-DA 和热图聚类分析等多元统计方法,从 5 种辣椒油样品

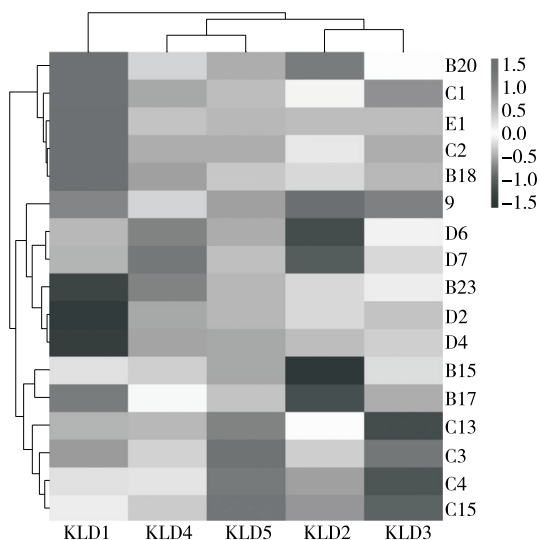


图 11 辣椒油标志差异风味物质的聚类热图

Figure 11 Heat map based on the VOCs of chili oil samples

的挥发性有机化合物中筛选出了 14 种关键差异标志物,可实现对各辣椒油样品进行准确区分,传统手工磨制辣椒油样品的风味最为独特,这在特定加工工艺的产品溯源上具有广阔的应用前景。辣椒油和特异香型辣椒油的制备工艺缺乏标准化而风味各异,然而辣椒油风味形成的机理较为复杂,辣椒颗粒度对辣椒油关键风味化合物形成途径的影响还有待进一步研究。

参考文献

[1] 何小龙,唐建华,车君艳,等.不同辣椒品种对辣椒油品质的影响研究[J].中国调味品,2014,39(11):10-12,22.
HE X L, TANG J H, CHE J Y, et al. Study on effect of different varieties of chilies on quality of chili oil[J]. China Condimen, 2014, 39(11): 10-12, 22.

[2] 冯勇.辣椒油制作规范和运用探讨[J].中国调味品,2016,41(3):114-117.
FENG Y. Discussion on the making standard and application of pepper[J]. China Condimen, 2016, 41(3): 114-117.

[3] 刘艳敏,吴拥军,王亚娟,等.贵州油辣椒挥发性风味物质分析[J].食品科学,2013,34(20):221-227.
LIU Y Y, WU Y J, WANG Y J, et al. Volatile flavor components analysis of fried pepper sauce in Guizhou province [J]. Food Science, 2013, 34(20): 221-227.

[4] 陈吉江,孟祥永,孙承国,等.混合原料制取辣椒油工艺研究及挥发性成分分析[J].农产品加工,2021(7):45-52.
CHEN J J, MENG X Y, SUN C G, et al. Process optimization and analysis of volatile compounds in pepper oil from mixed materials [J]. Farm Products Processing, 2021(7): 45-52.

[5] 季德胜,郑桂青,孙俊,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析辣椒油中的风味物质[J].现代食品科技,2017,33(6):

- 276-284.
- JI D S, ZHENG G Q, SUN J, et al. Analysis of flavor compounds in chili oil by head-space solid-phase micro-extraction gas chromatography mass spectrometry[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(6): 276-284.
- [6] PLAGEMANN I, ZELENKA K, KRINGS U, et al. Volatile flavours in raw egg yolk of hens fed on different diets[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2011, 91(11): 2 061-2 065.
- [7] 石自彬, 周世中. 辣椒品种对辣椒油品质影响研究[J]. *粮食与油脂*, 2022, 35(2): 69-73.
- SHI Z B, ZHOU S Z. Study on the effect of chili varieties on the quality of chili oil[J]. *Cereals & Oils*, 2022, 35(2): 69-73.
- [8] 张洪新, 刘辉, 陈光静, 等. 不同品种辣椒油制品的品质研究[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(5): 190-198.
- ZHANG H X, LIU H, CHEN G J, et al. Study on the quality of chili oil products from different chili varieties[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(5): 190-198.
- [9] 杨芳, 袁海彬, 贾洪锋, 等. 基于气相色谱—离子迁移谱结合多元统计方法分析辣椒品种对辣椒油理化性质和风味物质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(19): 319-328.
- YANG F, YUAN H B, JIA H F, et al. Effects of chili varieties on the physicochemical properties and flavor compounds of chili oil based on GC-IMS combined with multivariate statistical methods[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(19): 319-328.
- [10] LOIZZO M R, BONESI M, FALCO T, et al. Carolea olive oil enriched with an infusion of *Capsicum annuum* and *C. chinense* dried pepper powders to produce an added value flavoured olive oils[J]. *Food Processing and Preservation*, 2021, 45(10): e15776.
- [11] CAPORASO N, PADUANO A, NICOLETTI G, et al. Capsaicinoids, antioxidant activity, and volatile compounds in olive oil flavored with dried chili pepper (*Capsicum annuum*) [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2013, 115(12): 1 434-1 442.
- [12] 李东, 何新益, 李云, 等. 辣椒风味牛油加工工艺优化及挥发性物质分析[J]. *食品与机械*, 2021, 37(12): 149-154, 214.
- LI D, HE X Y, LI Y, et al. Study on processing technology of chili flavor beef tallow and its volatile compounds analysis[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(12): 149-154, 214.
- [13] 杨慧, 黄绿红, 张帆, 等. 基于感官和气相色谱—离子迁移谱分析油温对辣椒油风味的影响[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(9): 328-335.
- YANG H, HUANG L H, ZHANG F, et al. Effect of oil temperature on the flavor of chilli oil by GC-IMS and sensory evaluation[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(9): 328-335.
- [14] HE Z G, ZHANG Y, YANG M D, et al. Effect of different sweeteners on the quality, fatty acid and volatile flavor compounds of braised pork[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9: 961998.
- [15] ZHANG Y Z, LIU X N, JI H J, et al. Characterization and correlation of dominant bacteria and volatile compounds in post-fermentation process of Ba-bao Douchi [J]. *Food Research International*, 2022, 160: 111688.
- [16] 杨芳, 杨莉, 粟立丹. 基于电子鼻和气相—离子迁移谱对美人椒酱的风味分析[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(23): 193-198, 206.
- YANG F, YANG L, SU L D. Flavor analysis of *Capsicum frutescens* L. Sauce based on electronic nose and gas chromatography-ion mobility spectrometer (GC-IMS) [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(23): 193-198, 206.
- [17] WU X L, LI W, LI C, et al. Discrimination and characterization of the volatile organic compounds of *Acori tatarinowii* rhizoma based on headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry and headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15(11): 104231.
- [18] GAO W, YANG X F, ZHU X M, et al. The variation of odor characteristics of wastewater sludge treated by advanced anaerobic digestion (AAD) and the contribution pattern of key odorants[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 840: 156722.
- [19] WANG S Q, CHEN H T, SUN B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 126158.
- [20] 尹敏, 陈应富, 乔兴, 等. 糍粑辣椒制作辣椒油的影响因素及特色研究[J]. *中国调味品*, 2010, 35(8): 62-65, 77.
- YIN M, CHEN Y F, QIAO X, et al. Research on effecting factors and characteristic about the ciba-chili oil [J]. *China Condiment*, 2010, 35(8): 62-65, 77.
- [21] 沈文娇, 何新益, 冯长禄, 等. 粉碎度对辣椒籽成分溶出效果的影响[J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(1): 78-82.
- SHEN W J, HE X Y, FENG C L, et al. Effect of crushing degree on the dissolution content of chilli seed [J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(1): 78-82.
- [22] MAJID N, MEHDI V, MOEIN B. The Maillard reaction products as food-born antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems[J]. *Food Chemistry*, 2019, 275: 644-660.
- [23] ADEBOWALE K O, LAWAL O S. Microstructure, physicochemical properties and retrogradation behavior of mucunabean (*Mucuna pruriens*) starch on heat moisture treatments[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(3): 265-272.
- [24] YANG L Z, LIU J, WANG X Y, et al. Characterization of volatile component changes in jujube fruits during cold storage by using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Molecules*, 2019, 24(21): 3 904.
- [25] AZIZAN K A, BAHARUM S N, RESSOM H W, et al. GC-MS analysis and PLS-DA validation of the trimethyl silyl-derivatization techniques [J]. *American Journal of Applied Sciences*, 2012, 9(7): 1 124-1 136.