



食品与发酵工业

Food and Fermentation Industries

ISSN 0253-990X, CN 11-1802/TS

《食品与发酵工业》网络首发论文

题目：香气活性值结合气相色谱-嗅闻技术分析辣椒油的关键挥发性风味化合物
作者：余进，曾艳，白艳，张良
DOI：10.13995/j.cnki.11-1802/ts.034875
收稿日期：2023-01-11
网络首发日期：2023-03-24
引用格式：余进，曾艳，白艳，张良. 香气活性值结合气相色谱-嗅闻技术分析辣椒油的关键挥发性风味化合物[J/OL]. 食品与发酵工业.
<https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.034875>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

香气活性值结合气相色谱-嗅闻技术分析辣椒油的关键挥发性风味化合物

余进, 曾艳, 白艳, 张良*

(西华大学 食品与生物工程学院, 四川 成都, 610039)

*通信作者 (张良教授, E-mail: zhang-liang@foxmail.com)

摘要 辣椒油风味独特, 用途广泛。为了鉴定辣椒油的关键风味物质, 该研究采用 150、190、230 °C 3 种油温自制的辣椒油为研究对象, 采用顶空固相微萃取-全二维气相色谱-质谱法 (headspace solid phase micro extraction-gas chromatography×gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC×GC-MS) 检测 3 种辣椒油的挥发性风味物质, 同时通过气相色谱-嗅闻 (gas chromatography-olfactometry, GC-O) 技术筛选其香气活性物质, 最后采用香气活性值 (odor activity value, OAV) 分析各呈香组分的贡献性, 从而鉴定出辣椒油的关键香气成分。结果表明, 采用 GC×GC-MS 在 3 种辣椒油中各检测到 82、64、98 种挥发性成分, 总含量分别为 72.00、87.27、120.52 mg/kg。各样品中醛类物质含量最高且始终保持在 46 mg/kg 左右, 其他物质随着温度的升高呈现出显著变化。OAV 法结合 GC-O 法共筛选出 38 种关键香气成分, 其中 10 种关键香气成分为 2 种鉴定方法共有, 在非共有成分中, 有 4 种成分的 OAV 值 > 10, 另有 4 种成分的检测频率值达到最大值 (8), 这 18 种成分对辣椒油呈香品质具有重要作用。该研究科学筛选出 3 种辣椒油的关键香气成分, 结果可为提升辣椒油风味品质提供理论基础。

关键词 辣椒油; 全二维气相色谱-质谱; 气相色谱-嗅闻; 香气活性值; 关键挥发性风味化合物

DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.034875

Analysis of key volatile flavour compounds in chilli oil by odor activity value combined with gas chromatography-olfactometry

YU Jin, ZENG Yan, BAI Yan, ZHANG Liang*

(School of Food and Bioengineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract Chilli oil has a unique flavour and a wide range of uses. The volatiles of home-made chilli oil at different oil temperatures (150°C, 190°C, and 230°C) were analyzed by headspace solid phase micro extraction-gas chromatography×gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC×GC-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O) in combination with odor activity value (OAV). The 82, 64, and 98 volatile compounds were identified by HS-SPME-GC×GC-MS in 150 °C, 190 °C, and 230 °C chilli oil, respectively. The total contents were 72.00, 87.27, and 120.52 mg/kg respectively. The aldehydes compounds were the highest in each sample and remained at about 46 mg/kg. The other substances showed significant changes with the increase in temperature. A total of 38 key aroma components were screened by OAV combined with GC-O. The key aroma compounds of three chilli oil were scientifically screened, which could provide a theoretical basis for improving the flavor quality of chilli oil.

Key words chilli oil; gas chromatography×gas chromatography-mass spectrometry (GC×GC-MS); gas chromatography-olfactometry; odor activity value; key aroma compounds

辣椒油俗称红油, 是一种由辣椒粉和多种香辛料经特定工艺油炸而成的复合调味油^[1]。辣椒油因具有香味浓郁、色泽红亮和味道鲜辣厚重等特点深受人们喜爱, 常用于烹调中国传统菜肴和加工各类麻辣休闲食品^[2]。目前关于辣椒油品质和整体风味成分的研究已经有了较多报道, 张雪春等^[3]研究了

收稿日期: 2023-01-11

基金项目: 四川省科技厅项目 (23ZHSF0056; 21ZHSF0040; 22DYF2047)

第一作者: 硕士研究生

网络首发时间: 2023-03-24 15:42:51 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1802.TS.20230323.1425.011.html>

熬制温度和时间以及浸提对辣椒油品质的影响,通过响应面法优化出了棕榈油基辣椒油的最佳工艺参数。杨慧等^[2]基于感官和气相色谱-离子迁移谱分析了油温对辣椒油风味的影响,感官结果表明不同油温制备的辣椒油香气差异显著,GC-IMS 分析结果表明,不同油温的辣椒油香气特异性明显。叶梦宇等^[4]研究了油温对辣椒油品质的影响,发现辣椒油中关键挥发性成分以低香气阈值的醛类、醇类为主,且含量随着油温的升高而增加,在 180 °C 时达到最高值。

顶空固相微萃取-全二维气相色谱-质谱法(headspace solid phase micro extraction-gas chromatography×gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC×GC-MS)是目前国际上比较主流的挥发性有机物检测技术之一,解决了传统一维气相色谱在分离复杂样品时峰容量严重不足的问题,具有简单、速度快、灵敏高的优点。香气活性值(odor activity value, OAV)法结合气相色谱-嗅觉闻(gas chromatography-olfactometry, GC-O)技术是鉴定食品关键香气物质的常用方法,李扬等^[5]使用此法分析乳脂的关键风味化合物,从 8 种乳脂产品中共检出 40 种挥发物,ROAV 法确定关键风味物共 17 种,GC-O 可识别 7 种关键风味物。赵玉等^[6]使用 GC-O 结合 OAV 鉴定陇南初榨橄榄油关键香气成分,采用 GC-O 在 3 种初榨橄榄油中各筛选出 12~15 种香气活性成分,OAV 分析发现了 11~13 种关键香气成分(OAV≥1),两者结合科学筛选出了 3 种初榨橄榄油的关键香气成分。但是,运用此法在辣椒油关键香气物质方面的研究鲜有报道。

关于制作辣椒油的最佳油温还存在争议,如董道顺等^[1]利用感官评定方法测得最佳油温为 140 °C;李昌文^[7]利用正交试验和感官评定等方法测得最佳油温为 180 °C;段辉煌^[8]的研究则表明油温为 230 °C 时滋味评分值达到最大。综上所述,不同油温制作的辣椒油风味各异,能被不同偏好的人群所接受。本次实验发现 150、190、230 °C 3 种油温制作的辣椒油分别具有特殊的脂香味、熟香味和糊香味,将这 3 种香型的辣椒油作为研究对象有利于更加科学全面地分析出辣椒油的关键风味物质。故本研究采用 HS-SPME-GC×GC-MS 分析 3 种辣椒油在挥发性风味化合物组成上的差异,然后采用 OAV 法和 GC-O 技术筛选辣椒油的关键风味化合物,旨在进一步明确辣椒油的关键香气成分并为辣椒油产业化发展提供科学依据

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

二荆条辣椒和灯笼椒,当地香料批发市场,于 4 °C 冰箱中密封存放待用;道道全浓香菜籽油,湖南巴陵油脂有限公司;邻二氯苯标准品,美国 Sigma 公司。

1.2 仪器与设备

GC×GC-MS 2020 型全二维气相色谱质谱联用仪(配有 NIST 数据库),日本岛津公司;ODP3 嗅觉检测器,德国 Gerstel 公司;75 μm CARD PDMS 萃取头以及手动固相微萃取进样手柄,美国 Supelco 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 辣椒粉的制备

参照 CAO 等^[9]和张洪新等^[10]的方法,采用电热风箱干制辣椒,温度为 60 °C,经数小时烘干至含水量在 15%^[11],干辣椒经粉碎机粉碎后过 18 目筛制得辣椒粉^[12]。

1.3.2 辣椒油的制备

在预实验基础上,确定二荆条辣椒和灯笼椒的质量比为 1:1,菜籽油与辣椒粉的质量比为 4:1,将菜籽油加热至 280 °C 除烟,在恒温油浴锅中用 150、190、230 °C 的油温分别熬制辣椒粉 30 s,熬制后迅速放置于冷水浴中冷却至室温,浸提 12 h 后过滤备用。

1.3.3 辣椒油挥发性风味物质的测定

采用顶空固相微萃取全二维气相色谱-质谱联用法测定^[13-14],取 5 g 辣椒油样品置于 20 mL 螺口玻璃瓶中,加入 1 μL 质量浓度为 1 mg/mL 的邻二氯苯甲醇溶液^[15],充分混匀后用聚四氟乙烯衬里的硅橡胶垫密封。60 °C 预热 20 min,然后插入 75 μm CARD PDMS 萃取头,顶空萃取 30 min,将萃取

头插入进样口解析 5 min。

色谱条件^[16]：色谱柱：DB-FFAP 弹性石英毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）。载气为氦气，流量 1.0 mL/min，不分流，进样口温度 230 ℃。升温程序：起初温 50 ℃，保持 1 min，以 6 ℃/min 的升温速度升至 220 ℃，保持 7 min。

质谱条件：接口温度 230 ℃，离子源温度 230 ℃，电子能量 70 eV，扫描速率 0.5 s/scan^[11]。

定性与定量分析：通过与软件自带的 NIST 标准谱库进行数据对比，保留匹配度大于 800 的化合物^[17]。根据内标物邻二氯苯的峰面积与浓度的比值，用风味化合物的峰面积换算出化合物的浓度进行半定量分析，计算如公式（1）所示：

$$C_x = \frac{A_x}{A_s \times m_x} \times m_s \quad (1)$$

式中： C_x 为物质 x 的含量，mg/kg； A_x 和 A_s 分别为物质 x 与内标物 s 的峰面积； m_x 和 m_s 分别表示用于萃取的样品质量（kg）与内标物质量（mg）。

1.3.4 关键风味化合物的鉴定

1.3.4.1 OAV 分析

OAV 为风味化合物的浓度与自身的气味阈值的比值，通常用 OAV 表示呈香物质在香气中起作用的强度^[18]。一般认为 OAV ≥ 1 的化合物对辣椒油的气味轮廓贡献较大，被确定为辣椒油的关键风味化合物^[19]，而 OAV < 1 的化合物则对辣椒油的风味具有一定的修饰作用，并无实质性贡献。

1.3.4.2 GC-O 分析

GC 条件与 GC×GC-MS 色谱条件相同，组分在色谱柱分离后以 1:1 模式分别进入质谱检测器和嗅闻仪。挑选 8 位经过感官训练的人员（4 男 4 女）进行嗅闻分析^[19]。嗅闻人员准确记录感知到的每个流出物的开始和结束时间和香气描述。最终以流出物被嗅闻到的总次数即检测频率（detection frequency, DF）作为量化指标，8 位评价人员中有 4 位及以上人员感知到的香气物质视为关键气味活性物质^[19]。

1.3.5 数据处理

以上所有试验均做 3 次平行并以平均值作为结果。采用 SPSS 23 进行方差分析，Origin21 绘图。

2 结果与分析

2.1 3 种辣椒油 GC×GC-MS 分析

采用 GC×GC-MS 对不同温度下制作的 3 种辣椒油的挥发性成分进行对比分析，3 种辣椒油共鉴定出 117 种挥发性成分。其中，醛类 30 种、醇类 15 种、酸类 9 种、酮类 15 种、酯类 9 种和 30 种其他类物质。150、190、230 ℃制作的辣椒油分别检测到 82、64 及 98 种挥发性成分，总含量分别为 72.00、87.27、120.52 mg/kg（表 1）。对每类物质的含量汇总分析发现（图 1）辣椒油挥发性物质的总含量随着温度的升高而上升，且均富含醛类、酸类、酯类和酮类物质。从含量上看，醛类物质在各辣椒油中的占比最高且均稳定在 46 mg/kg 左右，其中以 2,4-庚二烯醛、反式-2-癸烯醛、壬醛、2-十一烯醛、反-2-辛烯醛和 2-庚烯醛为主导。醛类化合物主要来源于植物油中不饱和脂肪酸的氧化、美拉德反应以及 Strecker 降解^[20]；此外，辣椒中醛类物质的迁移也是辣椒油中醛类物质的重要来源。醇类、酮类和其他杂环类物质的含量随着油温的升高而呈现出显著的上升趋势，这 2 类物质是脂肪氧化的主要产物^[20]，较高的油温有利于脂肪氧化。酸类和酯类物质含量则是先上升再降低，酸类物质主要来自脂肪的水解以及氧化过程中产生的小分子脂肪酸，酯类物质主要来自醇类和酸类化合物物质之间发生的酯化反应^[21]，一定温度的煎制为这一系列反应提供了有利条件，同时过高油温又致使酸类和酯类化合物裂解并产生较多杂环化合物，这与季德胜等^[22]的研究较为一致。总体来看，本次研究结果与叶梦宇等^[4]的研究存在一定差异，其报道醛类、酮类、酯类、酸类、醇类物质在升温过程中相对含量先升高再降低，但是变化幅度较小。本次研究中 3 种辣椒油醛类物质含量较为稳定，酮类和醇类含量显著上升。推测两次实验中采用的菜籽油品牌、辣椒品种、熬制温度和时间等方面的差异是导致研究结果不一致的重要原因。

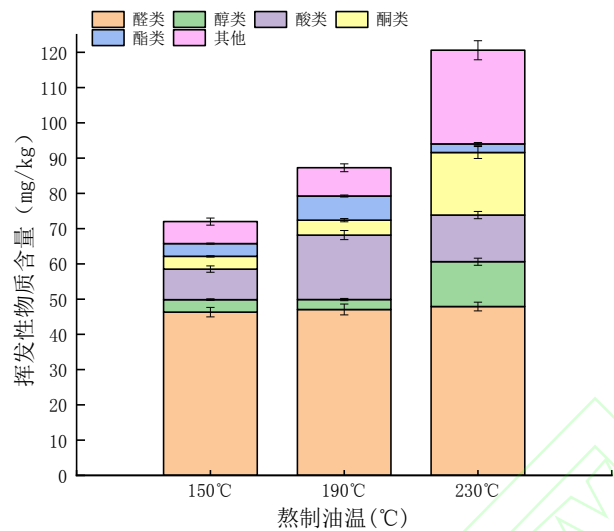


图 1 不同辣椒油中各类物质总含量分析
Fig.1 Analysis of total contents of each group in different samples

表1 三种不同辣椒油GC×GC-MS分析结果
Table 1 GC×GC-MS analysis of three different pepper oils

化合物名称	定性方式	样品浓度/(mg·kg ⁻¹)		
		150 °C	190 °C	230 °C
(E,E)-2, 4-庚二烯醛,	MS	12.67±0.70 ^b	12.94±0.49 ^b	12.48±0.61 ^{ab}
反式-2-癸烯醛	MS	6.67±1.12 ^b	5.15±1.74 ^a	7.52±0.48 ^c
壬醛	MS	3.97±1.82 ^a	5.97±0.86 ^c	4.46±2.63 ^b
2-十一烯醛	MS	4.63±0.55 ^a	5.09±1.71 ^b	4.73±0.82 ^a
糠醛	MS	0.38±0.10 ^b	0.19±0.32 ^a	3.53±1.68 ^c
反-2-辛烯醛	MS	3.99±0.34 ^b	3.46±0.33 ^a	3.30±0.42 ^a
2-庚烯醛	MS	5.35±0.30 ^c	4.77±0.19 ^b	1.84±0.25 ^a
正己醛	MS	0.88±0.70 ^a	3.17±0.72 ^c	1.82±0.29 ^b
正辛醛	MS	0.87±0.13 ^b	1.27±0.41 ^a	1.13±0.11 ^a
苯甲醛	MS	0.51±0.36 ^b	0.21±0.18 ^a	0.96±0.18 ^c
2,4-癸二烯醛	MS	1.48±0.14 ^b	1.20±0.45 ^a	1.28±0.30 ^a
(E)-丁-2-烯醛	MS	0.87±0.81 ^a	1.10±0.38 ^b	0.80±0.21 ^a
5-羟甲基糠醛	MS	ND	ND	0.69±0.47 ^a
5-甲基呋喃醛	MS	ND	ND	0.37±0.32 ^a
正癸醛	MS	0.12±0.21 ^a	ND	0.18±0.30 ^b
戊醛	MS	0.74±0.25 ^b	1.01±0.16 ^c	0.52±0.08 ^a
(Z)-壬-2-烯醛	MS	0.29±0.25 ^a	ND	0.87±0.37 ^b
庚醛	MS	0.40±0.16 ^b	0.66±0.16 ^a	0.60±0.14 ^a
反式-2-己烯醛	MS	0.26±0.07 ^a	0.20±0.08 ^b	0.29±0.14 ^a
对甲基苯甲醛	MS	ND	ND	0.08±0.14 ^a
2-乙基-4-戊烯醛	MS	0.12±0.00 ^a	0.13±0.01 ^a	0.07±0.06 ^b
2-己烯醛	MS	0.41±0.10 ^a	0.08±0.14 ^b	ND
(E,E)-2,4-己二烯醛	MS	0.37±0.06 ^c	0.24±0.06 ^b	0.06±0.10 ^a
2-吡咯甲醛	MS	0.19±0.00 ^a	ND	ND

(Z)-癸-2-烯醛	MS	0.15±0.10 ^a	0.12±0.14 ^a	ND
4-戊烯醛	MS	0.10±0.00 ^b	0.09±0.08 ^b	0.05±0.09 ^a
顺式-4-庚烯醛	MS	0.07±0.02 ^a	ND	ND
苯乙醛	MS	0.08±0.14 ^a	ND	ND
4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛	MS	0.17±0.29 ^a	ND	0.29±0.49 ^b
糠醇	MS	ND	ND	5.88±0.63 ^a
5-甲基-2-呋喃甲醇	MS	0.12±0.12 ^b	0.07±0.12 ^a	2.89±0.42 ^c
正戊醇	MS	1.15±0.01 ^a	1.15±0.01 ^a	0.38±0.34 ^b
3-癸炔-2-醇	MS	ND	0.05±0.09 ^a	0.04±0.08 ^a
(±)-反-1,2-环戊二醇	MS	0.12±0.01 ^a	0.15±0.01 ^a	0.08±0.07 ^b
正己醇	MS	0.02±0.03 ^a	ND	0.06±0.06 ^b
反式-2-辛烯-1-醇	MS	0.45±0.09 ^a	ND	ND
3-呋喃甲醇	MS	0.26±0.25 ^a	0.24±0.26 ^a	1.40±2.43 ^b
苯甲醇	MS	0.20±0.12 ^b	0.31±0.26 ^c	0.12±0.21 ^a
1-戊烯-3-醇	MS	0.10±0.04 ^b	0.02±0.03 ^a	ND
正辛醇	MS	0.32±0.28 ^a	ND	ND
2-癸烯-1-醇	MS	0.05±0.09 ^a	0.10±0.17 ^b	0.33±0.58 ^c
鲸蜡醇	MS	ND	0.46±0.49 ^a	0.65±1.13 ^b
(2S,3S)-(+)-2,3-丁二醇	MS	0.74±0.28 ^a	0.30±0.30 ^b	0.78±0.08 ^a
2-[(Z)-十八碳-9-烯氧基]乙醇	MS	ND	ND	0.06±0.10 ^a
醋酸	MS	4.38±0.42 ^a	5.69±0.60 ^b	7.71±2.42 ^c
正壬酸	MS	0.72±0.23 ^b	2.37±0.63 ^a	2.99±0.60 ^a
丙酸	MS	ND	ND	0.66±0.60 ^a
丙基丙二酸	MS	ND	ND	0.27±0.29 ^a
辛酸	MS	0.08±0.03 ^a	0.30±0.35 ^b	1.13±0.86 ^c
棕榈酸	MS	1.07±1.85 ^a	8.06±7.77 ^b	ND
异巴豆酸	MS	0.08±0.14 ^a	0.34±0.29 ^b	ND
己酸	MS	0.59±0.39 ^a	1.52±0.20 ^b	0.47±0.82 ^a
亚油酸	MS	1.74±3.01 ^a	ND	ND
2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	MS	1.77±0.49 ^a	1.54±2.31 ^a	4.33±1.30 ^b
4-环戊烯-1,3-二酮	MS	ND	ND	4.08±0.75 ^a
N-甲基吡咯烷酮	MS	0.10±0.18 ^a	0.69±0.60 ^b	3.30±0.55 ^c
2-吡咯烷酮	MS	0.63±0.12 ^a	1.01±0.26 ^b	1.58±0.24 ^c
2(5H)-呋喃酮	MS	ND	ND	0.91±0.03 ^a
(E)-6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	MS	0.76±0.02 ^a	0.70±0.61 ^{ab}	0.62±0.38 ^b
2-呋喃基羟基甲基甲酮	MS	ND	ND	0.68±0.09 ^a
1-(1(4H)-吡啶基)乙酮	MS	ND	ND	0.44±0.40 ^a
2-戊酮	MS	ND	ND	0.39±0.35 ^a
羟基丙酮	MS	0.22±0.01 ^b	0.18±0.31 ^a	0.60±0.30 ^c
4-氯苯丁酮	MS	0.04±0.07 ^a	ND	0.17±0.15 ^b
1-辛烯-3-酮	MS	0.10±0.01 ^a	0.12±0.11 ^a	0.29±0.13 ^b
1-羟基-2-丁酮	MS	ND	ND	0.16±0.15 ^a
3,5,5-三甲基-2-环戊烯-1-酮	MS	ND	ND	0.09±0.08 ^a
9-氧杂双环[6.1.0]壬烷-4-酮	MS	ND	ND	0.11±0.10 ^a
γ-丁内酯	MS	0.45±0.03 ^a	0.77±0.04 ^b	1.76±0.65 ^c
丙位十二内酯	MS	ND	ND	0.09±0.15 ^a

13(Z)-十八碳烯酸甲酯	MS	ND	ND	0.08±0.15 ^a
丙酮酸甲酯	MS	0.05±0.04 ^a	0.09±0.08 ^b	0.12±0.11 ^c
抗坏血酸二棕榈酸酯	MS	0.75±1.30 ^a	4.11±4.76 ^b	ND
1,2-乙二醇单乙酸酯	MS	0.54±0.04 ^b	1.49±0.08 ^c	0.37±0.64 ^a
14-甲基十五烷酸甲酯	MS	0.29±0.26 ^a	0.41±0.45 ^b	ND
丙位辛内酯	MS	0.15±0.09 ^b	ND	0.02±0.04 ^a
(Z)-18-十八碳-9-烯内酯	MS	1.39±2.41 ^a	ND	ND
2-乙酰基吡咯	MS	0.63±1.10 ^a	2.67±2.33 ^b	5.22±0.81 ^c
吡咯	MS	ND	ND	1.07±0.17 ^a
N-甲基吡咯	MS	ND	ND	0.81±0.20 ^a
3-乙酰基吡咯	MS	1.61±1.40 ^b	1.21±1.10 ^a	ND
2-丙酰胺	MS	0.14±0.12 ^a	ND	1.56±0.29 ^b
乙酰胺	MS	0.31±0.11 ^a	0.56±0.08 ^b	1.71±0.51 ^c
丙酮酰胺	MS	0.03±0.05 ^a	0.29±0.25 ^c	0.21±0.36 ^b
2,5-二甲基吡嗪	MS	ND	ND	1.96±0.26 ^a
2-乙基-6-甲基吡嗪	MS	ND	ND	0.55±0.16 ^a
2-甲基吡嗪	MS	ND	ND	1.40±1.43 ^a
2,3-二甲基吡嗪	MS	ND	ND	0.08±0.07 ^a
2-正戊基呋喃	MS	0.20±0.20 ^a	0.21±0.07 ^a	0.31±0.07 ^b
2,3-二氢呋喃	MS	0.03±0.06 ^a	ND	0.31±0.31 ^b
1-甲酰基吡咯烷	MS	0.38±0.34 ^a	0.79±0.01 ^b	2.35±0.66 ^c
异亚丙基环己烷	MS	0.14±0.12 ^a	ND	0.27±0.24 ^b
正十六烷	MS	ND	ND	0.03±0.05 ^a
戊基环丙烷	MS	0.23±0.39 ^a	ND	ND
2-甲基嘧啶	MS	ND	ND	1.96±0.30 ^a
甘油	MS	0.80±0.18 ^b	0.66±0.57 ^a	1.22±0.35 ^c
乙酸酐	MS	ND	ND	0.75±0.08 ^a
对二甲苯	MS	ND	ND	0.70±0.13 ^a
5-氨基-4-氮唑	MS	ND	ND	0.17±0.18 ^a
1-Cyclobutene-1-methanol	MS	0.41±0.01 ^a	ND	ND
3,4-二氢-2H-吡喃	MS	0.29±0.01 ^a	ND	ND
2-萘基-β-D-半乳糖苷	MS	ND	0.63±0.01 ^a	ND

注：ND 表示在此样品中未能检测到该物质，同行不同小写字母表示差异性显著，（ $P<0.05$ ）

2.2 三种辣椒油挥发性成分 OAV 分析

参考《化合物香味阈值汇编(第二版)》，在 3 种辣椒油中确定了 26 种在所有或部分样品中 OAV≥1 的香气物质。由表 2 可知，150、190、230 ℃制作的辣椒油中分别有 19、16 和 18 种 OAV≥1 的香气成分，3 种辣椒油含有 12 种共同关键风味成分，包含 9 种醛类和乙酸、1-辛烯-3-酮及 2-正戊基呋喃。(E,E)-2,4-庚二烯醛、反式-2-癸烯醛、壬醛、反-2-辛烯醛、正己醛、2,4-癸二烯醛和 1-辛烯-3-酮在所有样品种皆具有较高的 OAV 值（OAV>10）。其中，反式-2-癸烯醛和反-2-辛烯醛因具有极低的阈值和较高的浓度，致使其 OAV 值均达到 500 以上，是辣椒油蘑菇味、鸡肉香气和新鲜黄瓜味、油腻味的主要来源。相比之下，(E,E)-2, 4-庚二烯醛、壬醛、正己醛和 2,4-癸二烯醛的气味阈值较高，甚至达 0.36 mg/kg,但由于其含量较高，同样这些物质对辣椒油的呈香具有重要作用，为辣椒油提供了丰富的脂肪香、坚果味、青草味和鸡肉香味。

除以上物质外，所有辣椒油中 OAV 值大于 1 的物质还有正辛醛、苯甲醛、戊醛、(Z)-壬-2-烯醛、(Z)-癸-2-烯醛、顺式-4-庚烯醛、苯乙醛、糠醇、正戊醇、反式-2-辛烯-1-醇、正辛醇、乙酸、2-乙

基-6-甲基吡嗪和 2-正戊基呋喃，它们对辣椒油风味轮廓的贡献不可忽视。CLIFFORD 等^[23]认为辛醛和戊醛是 α -亚麻酸主要的次级氧化产物，辛醛具有油脂味和辛辣味^[24]，戊醛则具有甜美的面包和酒香气味；2-正戊基呋喃具有豆香、果香、泥土香味，1-辛烯-3-酮具有蘑菇和泥土香味，乙酸则为辣椒油提供了酸香。糠醇和 2-乙基-6-甲基吡嗪只在 230 ℃制作的辣椒油中有检出，且 OAV 值均大于 1，是此样品中特有的焦糖面包香和烤土豆香。反式-2-辛烯-1-醇和正辛醇只有在 150 ℃的样品中有检出且阈值极低，可认为是此样品的特有风味物质。

表2 挥发性成分的OAV分析
Table 2 OAV analysis of aroma compounds

化合物名称	气味描述	阈值/ (mg·kg ⁻¹)	OAV		
			150 ℃	190 ℃	230 ℃
(E,E)-2,4-庚二烯醛	脂肪味	0.360	35.19	35.94	34.67
反式-2-癸烯醛	油腻味、香菇、鸡肉味	0.010	666.86	515.46	751.89
壬醛	生土豆、油腻坚果味	0.150	26.46	39.81	29.72
糠醛	类似杏仁油味	3.000	0.13	0.06	1.18
反-2-辛烯醛	脂肪味	0.004	996.84	864.68	823.90
正己醛	青草味	0.120	7.31	26.43	15.18
正辛醛	柑橘味、脂肪味	0.320	2.73	3.98	3.53
苯甲醛	油性坚果味	0.060	8.51	3.51	15.92
2,4-癸二烯醛	鸡肉香味 坚果肉味	0.135	10.97	8.91	9.49
戊醛	酒味、发酵味、面包味	0.240	3.07	4.21	2.16
(Z)-壬-2-烯醛	脂肪、黄瓜味	0.005	63.83	0.00	192.82
庚醛	脂肪味	0.500	0.80	1.32	1.21
2-吡咯甲醛	霉味、浓咖啡味	65.000	0.00	0.00	0.00
(Z)-癸-2-烯醛	动物油脂味	0.050	3.08	2.33	0.00
顺式-4-庚烯醛	脂肪味	0.002	35.46	0.00	0.00
苯乙醛	巧克力和可可味	0.022	3.70	0.00	0.00
糠醇	甜焦糖面包咖啡味	4.500	0.00	0.00	1.31
正戊醇	发酵面包味	0.470	2.44	2.44	0.82
反式-2-辛烯-1-醇	柑橘味、脂肪味	0.020	22.49	0.00	0.00
正辛醇	玫瑰、蘑菇味	0.027	11.99	0.00	0.00
乙酸	酸味	0.750	5.84	7.59	10.28
正壬酸	干酪发酵乳制品味	2.400	0.30	0.99	1.25
己酸	酸脂肪奶酪味	0.700	0.85	2.17	0.67
1-辛烯-3-酮	蘑菇泥土味	0.010	9.77	12.40	28.61
2-乙基-6-甲基吡嗪	烤土豆味	0.040	0.00	0.00	13.87
2-正戊基呋喃	泥土、豆类蔬菜味	0.100	2.01	2.07	3.12

注：上表仅展示可查询到阈值的化合物

2.3 三种辣椒油挥发性成分 GC-O 分析

通过 GC-O 分析，从 3 种辣椒油中各筛选出 12 种、17 种和 15 种检测频率大于或等于 4 的挥发性成分，包括 9 种醛、4 种酮、2 种酸和 1 种吡嗪及其他类物质，这些物质被称为香气活性成分。醛类物质普遍具有强烈的气味特征，经 GC-O 筛选出的 9 种醛类中有 8 种为 3 个样品共有，分别为 2-甲基丁醛、糠醛、反式-2-癸烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、反式 2-庚烯醛、壬醛、苯甲醛和正己醛，评价人员在所有样品中皆可感知到这些物质的特征气味。其中，糠醛主要来自于美拉德反应^[24]，糠醛和苯甲醛皆具有油性坚果气息；反式-2-癸烯醛和 2,4-癸二烯醛则呈现香菇与鸡肉香气，(E,E)-2,4-庚二烯醛、反式 2-庚烯醛和壬醛具有油脂的气味特征；羟基丙酮和 5-甲基-2-呋喃甲醇具有明显的焦糖味，且在所有样品中都有较高的 DF 值，对辣椒油焦糖呈香属性的形成至关重要。吡嗪类和醛类中的 2-甲基丁醛、己醛等被认为是干辣椒的特征风味物质^[25]，分别具有烤土豆香气、咖啡和可可香气、青草香气，在煎制过程中迁移至辣椒油中，是辣椒油烘烤香韵和青草香韵的重要贡献者。2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮和乙酸是辣椒油主要易挥发的头香成分^[12]，为辣椒油贡献了独特的清香气和酸香气。正己酸具有令人不愉悦的椰肉油气味，可能对辣椒油的整体风味具有负面作用。

表3 不同辣椒油GC-O筛选的香气活性化合物 (DF≥4)
Table 3 Aroma active compounds screened by GC-O of different chilli oils (DF≥4)

化合物名称	气味描述	检测频率 (DF)		
		150 °C	190 °C	230 °C
2-甲基丁醛	咖啡和可可香气	4	4	8
糠醛	类似杏仁油味	6	8	8
反式-2-癸烯醛	油腻味、香菇、鸡肉味	5	7	7
(E,E)-2, 4-庚二烯醛	脂肪味	6	8	7
反式 2-辛烯醛	脂肪味	4	8	7
羟基丙酮	焦糖味	7	8	8
2,4-癸二烯醛	柑橘味和鸡肉香味	4	6	ND
壬醛	强烈的油脂气味	4	8	8
4-环戊烯-1,3-二酮	-	2	6	ND
2-乙酰基呋喃	杏仁、坚果、烤香、烟熏香	ND	4	5
苯甲醛	油性坚果味	6	4	7
5-甲基-2-呋喃甲醇	焦糖味	3	8	7
1-乙酰基吡咯烷	-	ND	6	4
丙酸糠酯	香蕉气味	ND	4	ND
正己酸	有不愉快的椰肉油气味	ND	6	ND
乙酸	刺激性酸味	6	5	6
吡啶吡咯酮	-	6	ND	3
正己醇	果子香气味	2	ND	2
正己醛	青草味	7	7	8
1-戊烯-3-酮	大蒜、芥菜、洋葱等强烈刺激性气味	ND	ND	5
2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	清香气味	7	6	8
2-乙基-6-甲基吡嗪	烤土豆气味	ND	5	7

注：ND 表示未能在此样品中嗅闻到该气味

对比表 2 和表 3 可知，OAV 法和 GC-O 法筛选出的关键化合物并不完全一致，马士成等^[26]和田淑琳等^[27]也报道过 2 种方法所得结果不一致的情况。整个嗅闻过程中以空气为基质，通过评价人员实施感官嗅闻，可能具有些许人为误差；OAV 分析绝大多数以载体油脂为基质测定香气阈值，这种不同评测基质会引起两种方式鉴定结果出现不一致的情况^[28]。此外，由于未能查询到部分化合物的阈值，不同文献报道的化合物阈值也存在较大差异，所以导致部分化合物 OAV 值有所缺失和误差。综上所述，只有将 OAV 法和 GC-O 法合理的结合起来，才是筛选辣椒油关键风味物质的最佳方法。由图 2 可直观看出 OAV 法和 GC-O 法各筛选出 26 和 22 种关键香气成分，其中有 10 种是两种鉴定方法共同筛选出的关键成分，包括(E,E)-2,4-庚二烯醛、反式-2-癸烯醛、糠醛、壬醛、反-2-辛烯醛、正己醛、苯甲醛、2,4-癸二烯醛、正己酸、乙酸、2-乙基-6-甲基吡嗪。这 10 种共同关键成分拥有较高的含量和较低的阈值而表现出强烈的气味特征，因此具有较高的 OAV 值且均能被评价人员准确感知，可认为它们对辣椒油风味的形成有极其重要的贡献。此外，在非共有成分中，由 OAV 法筛选出的 4 种成分（(Z)-壬-2-烯醛、反式-2-辛烯-1-醇、正辛醇、1-辛烯-3-酮）的 OAV 值均在 10 以上，但在嗅闻过程中可能被其它风味物质所掩盖而未能被嗅闻人员识别；由 GC-O 法筛选出的 4 种成分（2-甲基丁醛、羟基丙酮、5-甲基-2-呋喃甲醇、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮）的 DF 值均可达到最大值（8），但由于部分阈值数据的缺失，未能计算出 OAV 值,它们同样可被认为是辣椒油风味的重要组成部分。

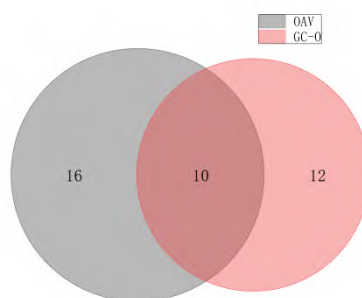


图2 辣椒油关键香气成分的 Venn 图分析
Fig.2 Venn diagram analysis of key aroma components of pepper oil

3 结论

通过 HS-SPME-GC×GC-MS 检测 150、190、230 °C 油温制作的 3 种辣椒油共得到 117 种挥发性风味化合物, 化合物总含量分别为 72.00、87.27、120.52 mg/kg, 主要为醛类、酸类、酯类和酮类物质。随着油温的升高, 醛类物质总量始终保持在 46.00 mg/kg 左右, 醇类、酮类和其他杂环类物质的含量随着油温的升高而呈现出显著的上升趋势, 酸类和酯类物质含量则是先上升再降低。油温对辣椒油风味成分的种类和含量都有较大影响, 是影响辣椒油风味的关键因素。OAV 法和 GC-O 法分别筛选出 26 种和 22 种关键风味化合物, 2 种方法结合共同筛选出的 10 种成分 ((*E,E*)-2,4-庚二烯醛、反式-2-癸烯醛、糠醛、壬醛、反-2-辛烯醛、正己醛、苯甲醛、2,4-癸二烯醛、正己酸、乙酸、2-乙基-6-甲基吡嗪) 对辣椒油特征风味的形成极其重要。除共有的 10 种成分外, (*Z*)-壬-2-烯醛、反式-2-辛烯-1-醇、正辛醇和 1-辛烯-3-酮在所有样品中的 OAV 值均在 10 以上; GC-O 嗅闻分析中, 2-甲基丁醛、羟基丙酮、5-甲基-2-呋喃甲醇和 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮的 DF 值在部分样品中可达最大值(8), 这 8 种成分对辣椒油风味轮廓的贡献同样不可忽视。综上所述, 本研究采用 GC-O 结合 OAV 分析科学筛选出辣椒油 38 种关键风味化合物, 其中 18 种为极其重要的风味化合物, 研究结果可为辣椒油品质改善及产业化技术改进提供科学依据。

参考文献

- [1] 董道顺, 谷绒. 辣椒油制作最佳工艺条件研究[J]. 农产品加工(学刊), 2014(22): 40-42;45.
DONG D S, GU R. Best technological conditions of chilli oil[J]. The Processing of Agricultural Products, 2014(22): 40-42;45.
- [2] 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.
- [3] 张雪春, 项晓月, 胡明明, 等. 棕榈油基风味辣椒油的生产工艺优化[J]. 食品科技, 2018, 43(7): 291-297.
ZHANG X C, XIANG X Y, HU M M, et al. Production process optimization of palm oil-based chili oil[J]. Food Science and Technology, 2018, 43(7): 291-297.
- [4] 叶梦宇, 王嘉昊, 徐怀德, 等. 油温对辣椒油品质的影响[J]. 中国调味品, 2022, 47(1): 124-127;132.
YE M Y, WANG J H, XU H D, et al. Effect of oil temperature on the quality of chili oil[J]. China Condiment, 2022, 47(1): 124-127;132.
- [5] 李扬, 李妍, 李栋, 等. 基于 ROAV 和嗅闻技术分析乳脂的关键风味化合物[J/OL]. 食品科学, 2023. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220818.1751.034.html>
LI Y, LI Y, LI D, et al. Analysis of key flavor compounds in milk fat based on ROAV and olfactometry[J/OL]. Food Science, 2023. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220818.1751.034.html>
- [6] 赵玉, 张玉环, 李建科, 等. GC-O 结合 OAV 鉴定陇南初榨橄榄油关键香气成分[J]. 食品科学, 2022, 43(8): 184-189.
ZHAO Y, ZHANG Y H, LI J K, et al. Identification of key aroma compounds in virgin olive oils from varieties grown in Longnan by gas chromatography-olfactometry coupled with odor activity value[J]. Food Science, 2022, 43(8): 184-189.
- [7] 李昌文. 辣椒油的加工工艺研究[J]. 中国调味品, 2007(11): 53-54.
LI C W. Study on the technology of pepper's product mixed edible oil[J]. China Condiment, 2007(11): 53-54.
- [8] 段辉煌. 凉拌用复合型红油的工艺优化探究[J]. 中国调味品, 2020, 45(1): 134-136.
DUAN H H. Study on process optimization of compound chili oil for cold mixing[J]. China Condiment, 2020, 45(1): 134-136.
- [9] CAO Z Z, ZHOU L Y, BI J F, et al. Effect of different drying technologies on drying characteristics and quality of red pepper (*Capsicum frutescens* L.): A comparative study[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(10): 3 596-3 603.

- [10] 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.
- [11] 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(14): 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(14): 45-52.
- [12] KO A Y, RAHMAN M M, ABD EL-ATY A M, et al. Identification of volatile organic compounds generated from healthy and infected powdered chili using solvent-free solid injection coupled with GC/MS: Application to adulteration[J]. Food Chemistry, 2014, 156: 326-332.
- [13] CHEN C, ZHOU W Y, YU H Y, et al. Characterization of major odor-active compounds responsible for nutty flavor in Cheddar cheese according to Chinese taste[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2020, 36(2): 171-181.
- [14] LY S, MITH H, TARAYRE C, et al. Impact of microbial composition of Cambodian traditional dried starters (Dombea) on flavor compounds of rice wine: combining amplicon sequencing with HP-SPME-GCMS[J]. Frontiers in Microbiology, 2018, 9: 894.
- [15] GOTTI R, LEONI A, FIORI J. Evaluation of roasting effect on selected green tea volatile flavor compound and pyrazine content by HS-SPME GC-MS[J]. Applied Sciences, 2021, 11(17): 8217.
- [16] 樊月, 刘伟, 徐芬, 等. 不同种类山东煎饼特征风味成分差异分析[J]. 食品科学, 2020, 41(12): 173-179.
FAN Y, LIU W, XU F, et al. Analysis of characteristic flavor components in different kinds of Shandong pancakes[J]. Food Science, 2020, 41(12): 173-179.
- [17] 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.
GAO X J, GAO H Y, ZHAO L, et al. Analysis of key aroma components in fried Zanthoxylum bungeanum oil from different production areas by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry combined with odor activity value[J]. Food Science, 2022, 43(4): 208-214.
- [18] 白佳伟, 陈亮, 周尚庭, 等. 特级高盐稀态酿造酱油中关键香气物质的分析[J]. 中国酿造, 2019, 38(11): 179-185.
BAI J W, CHEN L, ZHOU S T, et al. Analysis of key odor compounds in super grade soy sauce with high-salt and diluted-state fermentation[J]. China Brewing, 2019, 38(11): 179-185.
- [19] MIHINDUKULASURIYA S D F, JAYASURIYA H P W. Drying of chilli in a combined infrared and hot air rotary dryer[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52: 4 895-4 904.
- [20] 任思婕, 胡吕霖, 沈清, 等. 不同气体比例气调包装对冷藏微波辣子鸡丁品质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(21): 245-252.
REN S J, HU L L, SHEN Q, et al. Effect of different modified atmospheric conditions on physicochemical properties and volatile flavor compounds of microwaved spicy diced chicken during refrigerated storage[J]. Food Science, 2018, 39(21): 245-252.
- [21] MATEO J J, ZUMALACÁRREGUI J M. Volatile compounds in chorizo and their changes during ripening[J]. Meat Science, 1996, 44(4): 255-273.
- [22] 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.
- [23] HALL III C A, MANTHEY F A, LEE R E, et al. Stability of α -linolenic acid and secoisolaricresinol diglucoside in flaxseed-fortified macaroni[J]. Journal of Food Science, 2005, 70(8): c483-c489.
- [24] NUNES C, COIMBRA M A, SARAIVA J, et al. Study of the volatile components of a candied plum and estimation of their contribution to the aroma[J]. Food Chemistry, 2008, 111(4): 897-905.
- [25] GARRUTI D S, PINTO N O F, ALVESI V C C, et al. Volatile profile and sensory quality of new varieties of Capsicum chinense pepper[J]. Food Science and Technology, 2013, 33: 102-108.
- [26] 马士成, 王梦琪, 刘春梅, 等. 六堡茶挥发性成分中关键香气成分分析[J]. 食品科学, 2020, 41(20): 191-197.
MA S C, WANG M Q, LIU C M, et al. Analysis of volatile composition and key aroma compounds of Liupao tea[J]. Food Science, 2020, 41(20): 191-197.
- [27] 田淑琳, 周文红, 刘小玲, 等. 基于 GC-O-MS 和 ROAV 法的马氏珍珠贝挥发性风味成分及腥味特征物质分析[J]. 大连海洋大学学报, 2019, 34(4): 573-579.
TIAN S L, ZHOU W H, LIU X L, et al. Analysis of volatile flavor components and astringent flavor substances in pearl shell Pinctada martensii based on GC-O-MS and ROAV[J]. Journal of Dalian Ocean University, 2019, 34(4): 573-579.
- [28] 易封萍, 马宁, 朱建才. 基于 GC-O、OAV 及 Feller 加和模型对酱香型习酒特征香气成分的分析[J]. 食品科学, 2022, 43(2): 242-256.
YI F P, MA N, ZHU J C. Identification of characteristic aroma components in soy sauce aroma type Xi Baijiu using gas chromatography-olfactometry, odor activity value and Feller's additive model[J]. Food Science, 2022, 43(2): 242-256.