

HS-SPME-GC-MS 结合 OAV 分析不同产地青花椒 浸提前、后的关键香气成分

周志帅^{1,2}, 李 娇¹, 林德贤¹, 何 利^{1*}

(¹ 四川农业大学食品学院 四川雅安 625014

² 江西百草园实业有限公司 南昌 330096)

摘要 为探究不同产地青花椒浸提前、后挥发性风味成分的差异,筛选出风味化合物丰富的原青花椒及青花椒残渣,以期作为花椒油提取用原料的选择和青花椒残渣的综合利用提供理论参考。采用气相色谱-质谱联用技术对 5 个产地的青花椒浸提前、后挥发性风味成分进行分离鉴定,结果表明:从 10 个样品中共检出 51 种(12 个共有组分)香气成分,包括烯烃类(20 种)、醇类(15 种)、酯类(3 种)、酮类(2 种)、烷烃类(5 种)、酸类(2 种)、酚类(1 种)、醛类(1 种)、其它类(2 种)。通过聚类热图、气味活度值(OAV)、韦恩图、主成分分析(PCA)表明:不同产地原青花椒及青花椒残渣的关键香气成分之间存在差异,均含有较高 OAV 值的芳樟醇、(+)-柠檬烯、月桂烯、罗勒烯、反式石竹烯等,表明原青花椒含有大量关键香气成分。同时经热油浸提后,剩余的残渣中仍存在大量的关键香气成分,具有一定的利用价值。

关键词 青花椒; 关键香气成分; 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS); 聚类热图; 韦恩图; 主成分分析

文章编号 1009-7848(2023)10-0315-11 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2023.10.031

花椒是一种小树或大灌木,高达 6 m,枝无毛,果实是一种小核果,卵形,成熟时分裂成两半,含有单一圆形和闪亮的黑色种子,大小为 2~3 mm,多被栽培于亚热带至温带喜马拉雅山脉(克什米尔至不丹)、印度东北部、巴基斯坦、泰国、日本、朝鲜、韩国、越南北部等国家和地区,在中国主要分布在南方海拔 800 m 以下的温暖地区,如广西、广东、贵州、云南、福建、台湾和四川等^[1-2]。青花椒(*Zanthoxylum schinifolium* Sieb. et Zucc.)为木兰纲(Magnoliopsida)无患子目(Sapindales)芸香科(Rutaceae)花椒属(*Zanthoxylum*)崖椒亚属(*Zanthoxylum Subgen*)植物的果实,是我国最常用的“八大调料”之一^[3]。现代研究表明,青花椒具有抗氧化和抗糖基化等特性^[4],也有抗炎、镇痛、抑菌等药理作用^[5]。

青花椒作为调味料,除了以完整或粉末形式食用外,还被加工成花椒油,以保留花椒原有的香麻滋味,减少花椒在贮藏、销售过程中有效成分的损失。目前,花椒油的加工方法以植物油热浸提法

为主,然而该方法会产生油脂总质量 5%~10%的加工副产物^[6]。业界将这些副产物称为花椒残渣,除极少部分用作肥料或饲料外,绝大部分被直接废弃,造成了极大的资源浪费^[7],而在国外,油脂工业总产值的三分之二来源于原料制油后的副产物^[8]。王春霞等^[9]研究表明藤椒冷榨油饼粕中总酚含量可达(6.83±0.09) mg/g,具有一定的抗氧化活性。姜欢笑^[9]研究发现藤椒冷榨油饼粕中含量最高的是粗纤维,为 54.87%,粗脂肪及粗蛋白的含量分别为 11.73%和 8.07%。Xu 等^[10]研究显示花椒残渣中含有较多的单糖,如 L-鼠李糖、D-葡萄糖酸、D-葡萄糖、D-半乳糖和 D-(-)-阿拉伯糖。蒋凌燕等^[11]提取花椒残渣中的花椒油树脂,其麻度等级可达到 6 级。这些研究均表明花椒残渣具有较大的再利用价值。目前,对花椒残渣中的挥发性香气成分残留的研究还鲜有报道,从残渣中提取相应成分的理论依据尚不充足,采用气-质谱联用仪可对样品中挥发性香气成分进行检测,通过定性、定量检测分析能准确的得出样品之间的挥发性香气成分的差异^[12]。

基于此,本研究选择西南片区 5 个产地青花椒及利用菜籽油加热浸提后分离得到的青花椒残渣为试验对象,采用 GC-MS 对不同产地原青花椒

收稿日期: 2022-10-24

基金项目: 四川省自然科学基金项目(2022NSFSC1732)

第一作者: 周志帅,男,硕士,助理工程师

通信作者: 何利 E-mail: helifood@163.com

及其残渣中挥发性风味成分进行检测,并利用聚类热图、气味活度值(Odor activity value, OAV)、韦恩图、主成分分析(Principal component analysis, PCA),对原青花椒及其残渣的挥发性物质进行分析,以期确定不同产地原青花椒及其残渣中的关键香气成分,并探索基于关键香气成分对不同产地原青花椒及其残渣进行区分的可行性,为花椒油生产企业对原料的选择及青花椒残渣的综合利用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

供试的四川汉源干品青花椒、四川洪雅干品青花椒、四川金阳干品青花椒、重庆江津干品青花椒、云南昭通干品青花椒,四川友嘉食品有限公司。分析中的原青花椒分别标记为GSP-No.1、GSP-No.2、GSP-No.3、GSP-No.4、GSP-No.5,残渣分别标记为LR-No.1、LR-No.2、LR-No.3、LR-No.4、LR-No.5。

甲醇,成都市科隆试剂有限公司;1-2 二氯苯,上海西格玛奥德里奇贸易有限公司。

1.2 仪器与设备

RC20002 电子天平,四川聚优格商贸有限公司;ESJ220-4B 分析天平,沈阳龙腾电子有限公司;7890B-5977B 型气质联用仪,美国安捷伦科技有限公司;FW-100 高速万能粉碎机,北京中兴伟业世纪仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备 浸提前样品制备:用粉碎机将青花椒粉碎至40~60目;浸提后样品制备:精确称取青花椒50g,一级菜籽油450g。将青花椒:冷水按质量比1:2复水30min,过滤,取滤渣于130℃(菜籽油)条件下,浸提10min,过滤后将残渣以3000r/min离心5min后,将残渣用粉碎机粉碎至40~60目,待用。所得样品于-18℃保存。

1.3.2 样品挥发性风味物质检测

1) 固相微萃取(SPME)处理 参考陆占国等^[13]的方法并稍加修改,准确称取0.2g样品(精确到0.0001g),加入60μL质量浓度为0.1306mg/mL的1,2-二氯苯内标溶液(溶于甲醇)于20mL顶空瓶中且用聚四氟乙烯/硅橡胶隔垫密封,

置于60℃水浴中平衡30min,插入50μm DVB/CAR/PDMS 萃取头,60℃吸附30min后,插入气质联用仪解析5min。

2) 气相色谱-质谱测定条件 色谱条件:色谱柱DB-WAX UI,进样口温度:250℃;联接线温度:250℃;载气:He;进样模式:不分流进样;载气流速:1.0mL/min,升温程序:40℃保持2min,以10℃/min升到120℃,以2.5℃/min升到150℃后保持5min,以10℃/min升到230℃后保持10min。

质谱条件:离子源类型:EI;发射能量:70eV;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃。

3) 挥发性香气成分的定性与定量分析 通过计算机NIST11L谱库和人工检索处理,参考相关文献定性鉴定检出成分,统计匹配度大于80(最大值100)的组分,以邻二氯苯为内标进行半定量分析,按式(1)计算含量。

$$C_i = \frac{A_i}{A_s} \times \frac{C_s \times V_s}{m} \quad (1)$$

式中, C_i ——目标物质含量(mg/g), A_i ——目标化合物峰面积; A_s ——内标物峰面积; C_s ——内标物浓度(mg/mL); V_s ——内标物添加体积(μL); m ——样品质量(g)。

1.3.3 关键香气成分分析 根据内标法对不同样品中各挥发性成分进行的定量分析结果和各挥发性成分在水中的嗅觉阈值,按照式(2)计算气味活度值(OAV,OAV \geq 1.0为关键风味物质,0.1 \leq OAV $<$ 1.0为修饰性风味物质,OAV $<$ 0.1为潜在修饰风味物质)^[14]。

$$OAV = c/OT \quad (2)$$

式中, c ——化合物的绝对含量(mg/kg);OT——该化合物在水溶液中的嗅觉阈值(mg/kg)。

1.4 数据处理

采用SPSS 22.0和Microsoft Excel 2010进行数据处理和分析,用Origin 2021绘图。

2 结果与分析

2.1 原青花椒及其残渣挥发性风味成分解析

5种原青花椒及其残渣共10个样品经GC-MS分析,共检出51种(12个共有组分)香气成分,包括烯烃类(20种)、醇类(15种)、酯类(3

种)、酮类(2种)、烷烃类(5种)、酸类(2种)、酚类(1种)、醛类(1种)、其它类(2种)。总体来看,在10个样品中,挥发性香气成分的种类和含量最多的均为烯炔类和醇类化合物,其均值分别为59.38%和36.77%,这与赵静珂等^[15]的研究结果一致。原青花椒中烯炔类含量为65.53%,73.31%,62.33%,66.13%,63.33%,残渣中烯炔类含量均低于平均值,其中LR-No.2为58.99%,原青花椒中醇类为28.97%,24.64%,31.42%,30.38%,31.21%,残渣中醇类含量均高于平均值,其中LR-No.3为47.61%。不同产地原青花椒中的挥发性风味成分存在差异,这可能是由于地理区域之间存在差异,在一定程度上导致青花椒的香气特征不同^[16],因此经过油脂浸提后的青花椒残渣中的挥发性香气成分也存在一定差异。

由图1可知,原青花椒及其残渣中的挥发性风味成分种类基本一致,其中烯炔类约占总数的1/4,醇类约占总数的1/7,这和Liu等^[17]及杨静等^[18]的研究结果类似。其中,四川金阳干品青花椒(GSP-No.3)中的挥发香气成分的种类最为丰富,然而经过油脂浸提后,云南昭通干品青花椒残渣(LR-No.5)中挥发性香气成分种类最为丰富。

由图2可知,原青花椒中,烯炔类约为醇类含量的1倍。GSP-No.2烯炔类和醇类含量最高,为10.1258 mg/g和3.4026 mg/g。GSP-No.1和GSP-No.3中分别检出醇类物质2.4977 mg/g和2.4182 mg/g,LR-No.1和LR-No.3中分别检出2.8252 mg/g和3.1774 mg/g,残渣中的醇类物质上升了13.11%和31.39%;GSP-No.1和GSP-No.3中分别检出酸类物质0.0065,0.0097 mg/g,LR-No.1、LR-No.3中分别检出0.0108 mg/g和0.0119 mg/g,残渣中的酸类物质上升了66.15%和22.58%。在5个产地的青花椒残渣中,醇类物质的含量有所增加,主要原因可能是原青花椒在热油浸提之前用水浸泡过,烯炔类物质在水溶液中发生加成反应转化生成了一部分醇类物质^[12],而整体的风味成分含量较原青花椒有所下降,这可能是由于浸提的温度导致风味成分损失,造成部分成分含量减少^[19]。

图3是不同产地原青花椒及其残渣中的挥发性风味成分的聚类热图,将挥发性风味成分的检测数据可视化,红色代表同种物质的含量低,蓝色

则代表该物质的含量高。在10个样品中,桉烯、(+)-柠檬烯、芳樟醇、月桂烯是主要的化合物,而十四烷、(1S)-6,6-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-2-基甲醇乙酸酯、2,6-二甲基癸烷、苯甲醇等是含量最低的化合物。通过聚类分析可以看出,不同产地原青花椒及其残渣在挥发性风味成分组成及含量方面具有差异性和相似性,其中GSP-No.1、GSP-No.3、GSP-No.4、GSP-No.5原青花椒具有一定的相似性,GSP-No.2的挥发性风味成分与其它4个产地原青花椒存在明显差异;5个产地的青花椒

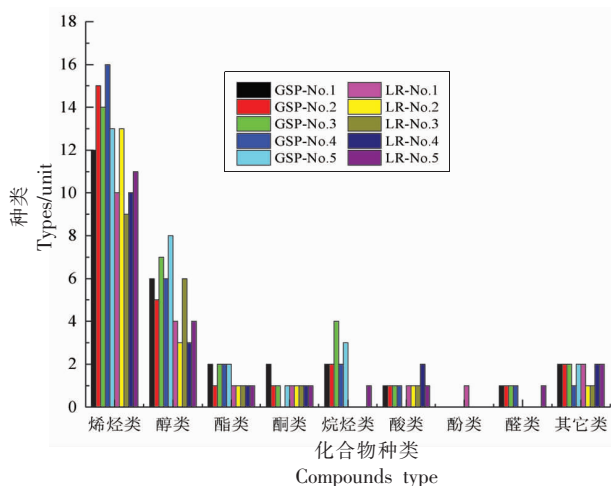


图1 原青花椒及其残渣的挥发性风味成分种类数
Fig.1 Number of volatile compounds in green Sichuan pepper and their leaching residue

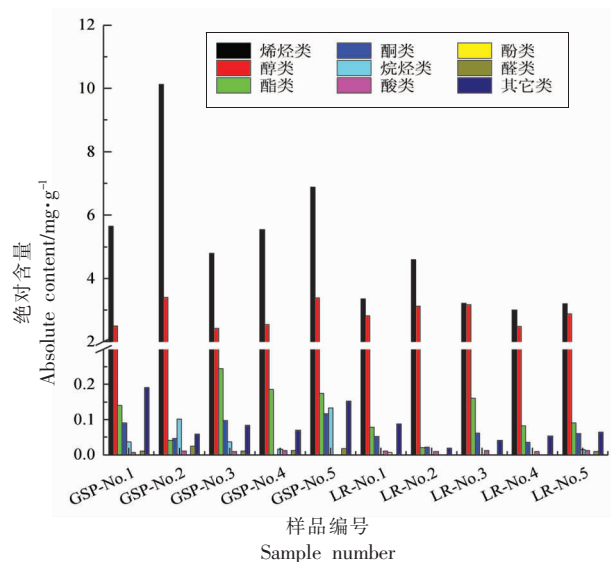


图2 原青花椒及其残渣的挥发性风味成分绝对含量
Fig.2 The absolute content of volatile flavor compounds in green Sichuan pepper and their leaching residue

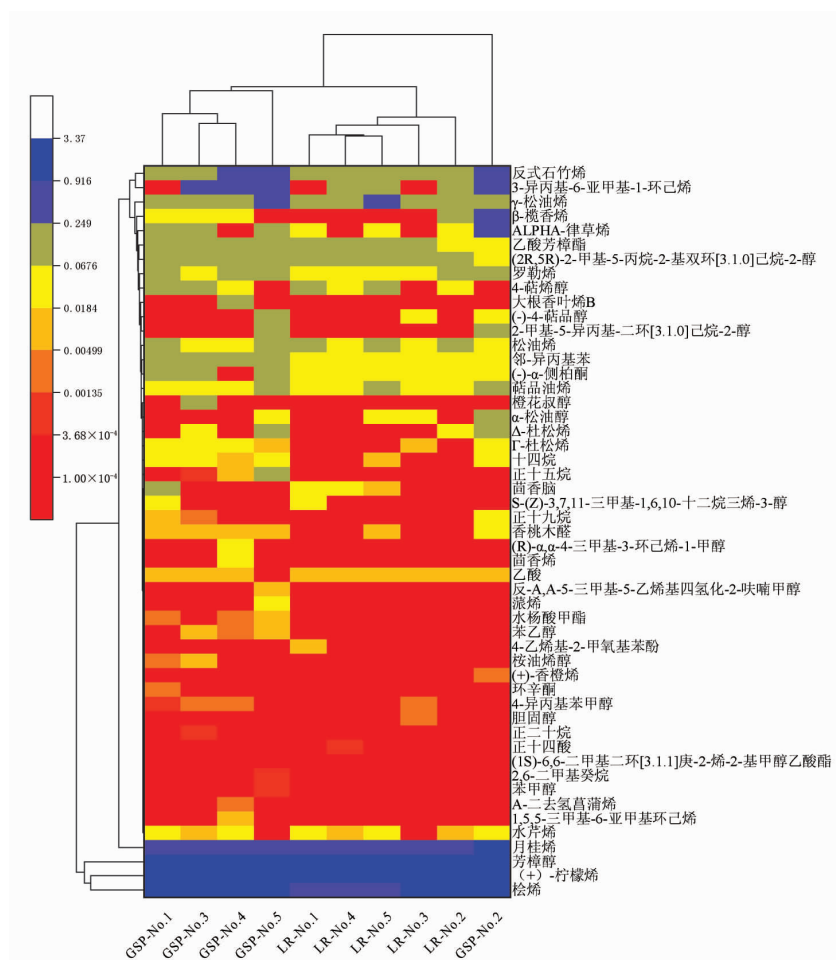


图3 原青花椒及其残渣 GC-MS 测定结果热图

Fig.3 Heat map display of green Sichuan pepper and their leaching residue

残渣具有一定的相似性,而 LR-No.2 和 LR-No.3 与原青花椒的相似程度更高,说明 LR-No.2 和 LR-No.3 青花椒残渣挥发性香气成分保留较好。

2.2 原青花椒及其残渣关键香气成分分析

挥发性风味成分是否对整体的香气有显著的贡献,取决于两个因素,即挥发性风味成分的浓度及其气味阈值。OAV 是确定 GC-MS 鉴定出的化合物对样品香气有贡献的重要方法,一般来说,含有 $OAV \geq 1$ 的化合物被认为是关键的芳香化合物^[20],而 $OAV < 1$ 的化合物被认为对香气的贡献较小^[21]。通过已明确的香气成分阈值,确定了青花椒及其残渣中 $OAV \geq 1$ 的 22 种关键香气成分,赋予了原青花椒及其残渣典型的青花椒香气,阈值及香气描述^[18,22-31]如表 1 所示,成分主要为烯烃、醇类,另外还有酯类、烷烃类、酸类和酚类等,该结果

与 Jiang 等^[32]的研究结果一致。由表 2 可以看出,芳樟醇在原青花椒 5 个样品中均存在,其气味活度值最大,对香气贡献程度最大,芳樟醇是由芳樟醇合成酶从香叶酰焦磷酸前体中释放出来的^[33],具有甜香和果香,赋予青花椒清香的风味,是原青花椒中主要的挥发性风味成分^[34];其次是月桂烯, $OAV > 1000$ 的香气物质还有 (+)-柠檬烯、反式石竹烯、罗勒烯和桉烯, $1 < OAV < 1000$ 的香气物质有松油烯、 γ -松油烯、蒎品油烯、乙酸芳樟酯和十四烷,对青花椒的香气呈现有一定的贡献。在青花椒残渣的 5 个样品中均存在且对香气贡献程度最大的也是芳樟醇,其次是月桂烯,其中 $OAV > 1000$ 的香气物质还有 (+)-柠檬烯、反式石竹烯、乙酸; $1 < OAV < 1000$ 的香气物质有桉烯、松油烯、罗勒烯、 γ -松油烯、蒎品油烯和乙酸芳樟酯。可以看出,

青花椒经热油浸提后,其中的关键香气成分种类出现一定的变化,造成表达出可识别的香气发生改变,但在原青花椒及其残渣 10 个样品中,OAV 均大于 1 000 的关键香气成分均有芳樟醇、月桂

烯、(+)-柠檬烯和反式石竹烯 4 种,对青花椒香气贡献较大,该结果与 Ji 等^[35]的研究结果类似,这些香气成分也是花椒残渣中主要的呈香物质,与陈海涛等^[36]的研究结果类似。

表 1 不同产地原青花椒及其残渣特征香气成分的阈值及其嗅觉描述

Table 1 Thresholds and olfactory description of green Sichuan pepper and their leaching residue from origins

编号	风味成分名称	CAS 编号	风味成分化学式	阈值/mg·kg ⁻¹	香气描述
O1	桉烯	003387-41-5	C ₁₀ H ₁₆	0.98	木香、松香
O2	月桂烯	000123-35-3	C ₁₀ H ₁₆	0.0445	花香
O3	水芹烯	000099-83-2	C ₁₀ H ₁₆	0.040	黑胡椒香、薄荷香
O4	松油烯	000099-86-5	C ₁₀ H ₁₆	0.08	焦糖,水果,柑橘
O5	(+)-柠檬烯	005989-27-5	C ₁₀ H ₁₆	0.034	柑橘香
O6	罗勒烯	013877-91-3	C ₁₀ H ₁₆	0.034	药草香、花香、果香
O7	γ-松油烯	000099-85-4	C ₁₀ H ₁₆	1	松木树脂香、温和的木香
O8	萜品油烯	000586-62-9	C ₁₀ H ₁₆	0.2	松木香、甜香
O9	反式石竹烯	000087-44-5	C ₁₅ H ₂₄	0.064	甜香、木香、辛香
O10	蒎烯	007785-70-8	C ₁₀ H ₁₆	0.14	松木香、松节油香
O11	芳樟醇	000078-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	0.006	花香、清香、木香、甜香
O12	苯乙醇	000060-12-8	C ₈ H ₁₀ O	0.14	玫瑰花香、蜜香
O13	4-萜烯醇	000562-74-3	C ₁₀ H ₁₈ O	0.13	-
O14	橙花叔醇	007212-44-4	C ₁₅ H ₂₆ O	0.01	甜花香
O15	(-)-4-萜品醇	020126-76-5	C ₁₀ H ₁₈ O	0.34	霉味
O16	α-松油醇	000098-55-5	C ₁₀ H ₁₈ O	0.3	丁香香气
O17	乙酸芳樟酯	000115-95-7	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1	令人愉快的芳香、果香
O18	水杨酸甲酯	000119-36-8	C ₈ H ₈ O ₃	0.04	-
O19	十四烷	000629-59-4	C ₁₄ H ₃₀	1	-
O20	乙酸	000064-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	0.0055	尖刺、酸香
O21	4-乙基-2-甲氧基苯酚	007786-61-0	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.01	-
O22	茴香脑	000104-46-1	C ₁₀ H ₁₂ O	0.015	甜香,具茴香的香气

注:-. 没有查阅到相关文献,无法给出准确的风味描述。

表 2 不同产地原青花椒及其残渣特征香气成分 OAV

Table 2 OAV of green Sichuan pepper and their leaching residue from origins

风味成分名称	气味活度值(OVA)									
	GSP-		GSP-		GSP-		LR-		LR-	
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
桉烯	1 742	2 628	1 520	1 636	1 910	821	1 042	1 002	788	758
月桂烯	14 339	28 216	10 339	13 917	16 658	7 247	10 919	6 148	6 551	7 539
水芹烯	918	578	325	670	-	618	260	-	290	520
松油烯	761	509	564	1 468	1 540	1 024	490	399	1 516	1 000
(+)-柠檬烯	6 817	9 901	5 416	5 901	7 037	4 903	6 075	4 942	4 398	3 862
罗勒烯	2 356	7 165	1 294	2 394	2 453	1 232	2 288	768	1 029	1 209
γ-松油烯	234	162	75	123	455	174	103	93	100	255
萜品油烯	277	375	121	199	490	254	168	126	119	347

(续表 2)

风味成分名称	气味活度值(OVA)									
	GSP-No.1	GSP-No.2	GSP-No.3	GSP-No.4	GSP-No.5	LR-No.1	LR-No.2	LR-No.3	LR-No.4	LR-No.5
反式石竹烯	3 855	11 586	3 683	4 344	5 188	1 302	2 658	1 342	1 284	1 325
蒾烯	-	-	-	-	143	-	-	-	-	-
芳樟醇	356 367	514 333	337 417	378 933	459 800	430 217	494 867	497 450	391 083	424 967
苯乙醇	-	-	36	34	44	-	-	-	-	-
4-萜烯醇	754	-	1 263	295	-	694	406	-	412	1 049
橙花叔醇	-	-	7 510	-	-	-	-	-	-	-
(-)-4-萜品醇	-	122	-	-	558	-	-	129	-	-
α -松油醇	-	251	-	-	177	-	-	113	-	122
乙酸芳樟酯	136	41	244	181	167	78	20	161	82	90
水杨酸甲酯	95	-	-	108	178	-	-	-	-	-
十四烷	23	50	30	8	59	-	-	-	-	15
乙酸	1 182	1 855	1 764	2 000	-	1 964	1 564	2 164	1 655	2 145
4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	-	-	-	-	-	580	-	-	-	-
茴香脑	4 947	-	-	-	-	2 060	-	-	1 687	1 080

注:-. 气味活度值(OVA)小于1。

由图 4a 可知,5 个产地原青花椒中,共确定的关键香气成分分别为 16,15,16,16,16 种,其中 11 种共有关键香气成分,GSP-No.1 特有关键香气成分 1 种,为茴香脑;GSP-No.3 特有关键香气成分 1 种,为橙花叔醇;GSP-No.5 特有关键香气成分 1 种,为蒾烯;由图 4b 可知,5 种青花椒残渣中,共确定的关键香气成分分别为 15,13,13,14,16 种,其中 11 种共有关键香气成分,LR-No.1 特

有关键香气成分 1 种,为 4-乙烯基-2-甲氧基苯酚;LR-No.3 特有关键香气成分 1 种,为(-)-4-萜品醇;LR-No.5 特有关键香气成分 1 种,为十四烷。通过查询关键香气物质化学结构式可以看出,这些香气物质多数含有 C=C 或 C=O 双键结构,这种双键结构可能对原青花椒及其残渣的呈香品质具有重要作用^[37]。

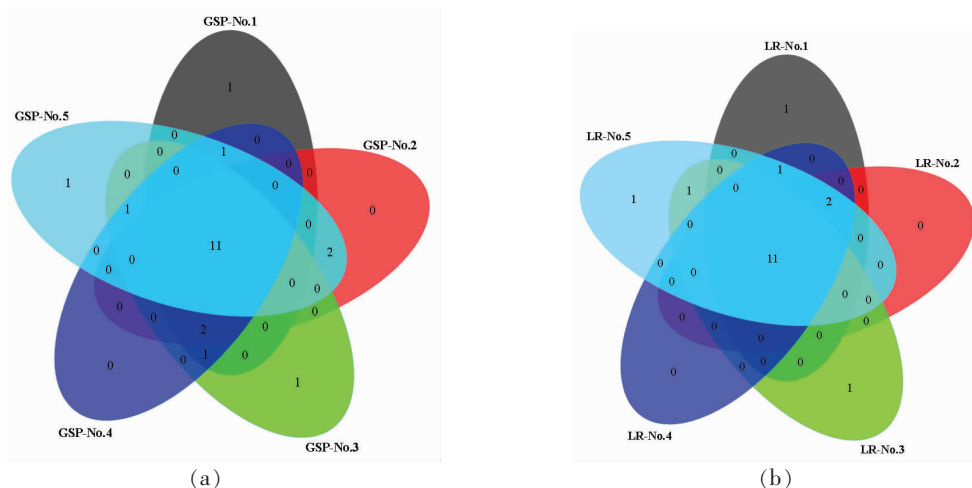


图 4 原青花椒(a)及其残渣(b)关键香气成分 Venn 图分析

Fig.4 Venn diagram analysis of green Sichuan pepper and their leaching residue (b)

2.3 原青花椒及其残渣中关键香气物质 PCA 分析

10 个样品的关键香气成分分别映射在 4 个象限上,在第一象限中, $PC1>0$ 、 $PC2>0$;第二象限中, $PC1<0$ 、 $PC2>0$;第三象限中, $PC1<0$ 、 $PC2<0$;第四象限中, $PC1>0$ 、 $PC2<0$ 。

由图 5a 可知,原青花椒关键香气主成分分析中, $PC1$ 和 $PC2$ 的贡献率分别为 48.7% 和 31.4%,基本可以反映出大部分原始数据的变异信息^[38]。5 个产地原青花椒分布在 3 个象限中,GSP-No.1、GSP-No.3 和 GSP-No.4 在 PCA 图的第三象限内,这一象限主要反映了 O3 (水芹烯)、O20 (乙酸)、O13(4-萜烯醇)、O14(橙花叔醇)、O22(茴香脑),从 OAV 值可以看出,这些关键香气成分对青花椒的香气贡献较小,说明这 3 个产地的青花椒特征风味相对不强;GSP-No.2 在 PCA 图的第四象限内,这一象限主要反映了 O1(桉烯)、O2(月桂烯)、O5(+)-柠檬烯)、O6(罗勒烯)、O9(反式石竹烯)、O11(芳樟醇)、O16(α -松油醇),从 OAV 值可以看出,这些关键香气物质对青花椒的香气贡献较大,说明 GSP-No.2 青花椒的特征风味较强;GSP-No.5 在 PCA 图的第一象限内,这一象限主要反映了 O4(松油烯)、O7(γ -松油烯)、O8(萜品油烯)、O10(蒎烯)、O15(4-萜烯醇)、O18(水杨酸甲酯)、O19(十四烷),从 OAV 值可以看出,这些关键香气物质对青花椒的香气贡献程度居中,说明 GSP-No.5 青花椒的特征香气强度在 GSP-No.2 与 GSP-No.1、GSP-No.3、GSP-No.4 3 个产地之间。

由图 5b 可知,原青花椒关键香气主成分分析中, $PC1$ 和 $PC2$ 的贡献率分别为 42.5% 和 31.5%,

基本可以反映出大部分原始数据的变异信息。LR-No.1 在 PCA 图的第一象限内,这一象限主要反映了 O3 (水芹烯)、O4 (松油烯)、O8 (萜品油烯)、O13(4-萜烯醇)、O18(水杨酸甲酯)、O21(4-乙基-2-甲氧基苯酚)、O22 (茴香脑),从 OAV 值可以看出,这些关键香气物质对青花椒残渣的香气贡献程度适中,说明 LR-No.1 残渣具有一定的青花椒特征香气;LR-No.2 在 PCA 图的第二象限内,这一象限主要反映了 O1(桉烯)、O2(月桂烯)、O5(+)-柠檬烯)、O6(罗勒烯)、O9(反式石竹烯),从 OAV 值可以看出,这些关键香气物质对青花椒残渣的香气贡献较大,说明 LR-No.2 青花椒残渣的特征风味比 LR-No.1 强;LR-No.3 在 PCA 图的第三象限内,这一象限主要反映了 O11(芳樟醇)、O15 (4-萜烯醇),从 OAV 值可以看出,O11(芳樟醇)对青花椒残渣的香气贡献较大,达到了 497 450,而 O15(4-萜烯醇)未在该样品中检出,说明 LR-No.3 的青花椒香气非常浓郁;LR-No.4 和 LR-No.5 在 PCA 图的第四象限内,这一象限主要反映了 O16(α -松油醇)、O17(乙酸芳樟酯)、O20 (乙酸),从 OAV 值可以看出,这几个关键香气物质对青花椒残渣的香气具有一定的作用,然而种类单一,且合计 OAV 值较小,因此 LR-No.4 和 LR-No.5 两个产地的青花椒残渣的特征香气可能与 LR-No.1 较为接近,与 LR-No.3 和 LR-No.2 的香气差异较大。PCA 结果与聚类热图分析互为补充,分析结果基本一致,表明关键的香气成分能够准确地表征样品的风味属性,是导致原青花椒及其残渣特性和差异的关键芳香活性化合物^[39-41]。

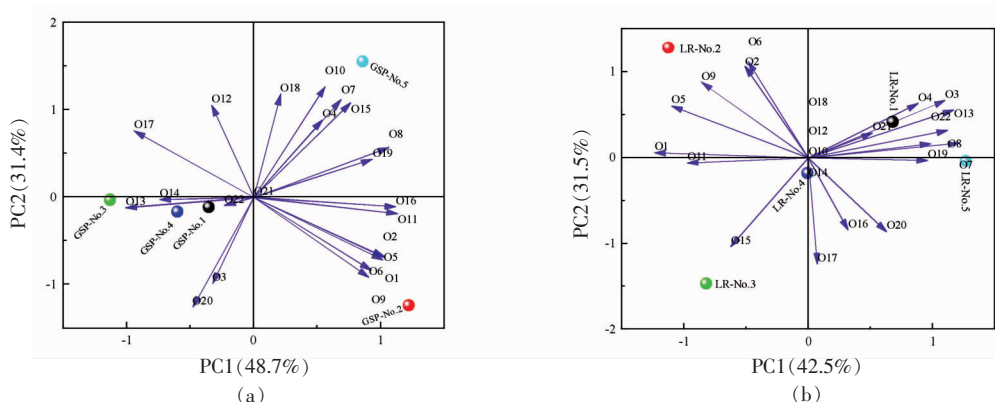


图 5 原青花椒(a)及其残渣(b)关键香气成分 PCA 分析

Fig.5 Principal component analysis of green Sichuan pepper (a) and their leaching residue (b)

3 结论

通过气相色谱-质谱联用技术,对5个产地原青花椒及其残渣的挥发性风味成分进行定性、定量分析,比较发现原青花椒及其残渣的挥发性成分虽然在种类和含量上存在一定差异,但主要成分相似的。通过OAV分析,确定了对原青花椒及其残渣香气起重要作用的22种关键香气成分为芳樟醇、月桂烯、(+)-柠檬烯、反式石竹烯、罗勒烯、桉烯、松油烯、 γ -松油烯、萜品油烯、乙酸芳樟酯等,这与花椒的特征挥发性风味成分一致。经过热油浸提后青花椒残渣依然保留了原青花椒的主要关键香气成分,关键香气成分的变化主要表现在烯烃类物质含量减少,醇类物质含量增加,进一步分析表明:5个产地原青花椒中,四川洪雅干品青花椒(GSP-No.2)的关键香气成分更丰富,是较为理想的花椒油浸提用原料,四川洪雅青花椒残渣(LR-No.2)和四川金阳青花椒残渣(LR-No.3)的关键香气成分较丰富,有一定的利用价值,为残渣的综合利用提供了参考。

参 考 文 献

- [1] PHUYAL N, JHA P K, RATURI P P, et al. *Zanthoxylum armatum* DC.: Current knowledge, gaps and opportunities in Nepal[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2019, 229(1): 326-341.
- [2] LU Q, MA R F, YANG Y, et al. *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC: Traditional uses, phytochemistry, pharmacological activities and toxicology[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2020, 260(10): 112946.
- [3] 袁乙平, 何雨婕, 肖含磊, 等. 青花椒酱的开发及其货架期预测[J]. 食品科学技术学报, 2021, 39(1): 162-170.
YUAN Y P, HE Y J, XIAO H L, et al. Development of *Zanthoxylum bungeanum* sauce and its shelf life prediction[J]. Journal of Food Science and Technology, 2021, 39(1): 162-170.
- [4] FAVRE L C, ROLANDELLI G, MSHICILELI N, et al. Antioxidant and anti-glycation potential of green pepper (*Piper nigrum*): Optimization of β -cyclodextrin-based extraction by response surface methodology[J]. Food Chemistry, 2020, 316(6): 126280.
- [5] 向安娅, 周丹, 连紫凌, 等. 青花椒油中多烯酰胺类成分分子蒸馏分离富集研究[J]. 中药材, 2020, 43(8): 1956-1961.
XIANG A Y, ZHOU D, LIAN Z L, et al. Study on molecular distillation separation and enrichment of polyenamides in oil of *Zanthoxylum schinifolium* peels [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2020, 43(8): 1956-1961.
- [6] 周亚. 花椒油加工副产物的化学成分研究[J]. 种子科技, 2021, 39(3): 11-12.
ZHOU Y. Study on the chemical constituents of the by-products of *Zanthoxy lum bungeanum* oil processing[J]. Seed Science & Technology, 2021, 39(3): 11-12.
- [7] 吴奇霄, 刘福权, 何强, 等. 花椒油加工副产物的化学成分研究[J]. 中国调味品, 2020(1): 54-57.
WU Q X, LIU F Q, HE Q, et al. Study on the chemical constituents of the by-products of *Zanthoxy lum bungeanum* oil processing[J]. China Condiment, 2020(1): 54-57.
- [8] 王春霞. 藤椒冷榨油饼粕中多酚、多糖的提取纯化及体外抗氧化活性研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2017.
WANG C X. Study on extraction, purification and antioxidant activity of polyphenols and polysaccharides from cold pressed oil cake of *Zanthoxylum armatum* DC [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2017.
- [9] 姜欢笑. 藤椒冷榨油饼粕中基本成分的提取及其理化性质的研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2015.
JIANG H X. Study on the extraction of the fundamental components and the physical and chemical properties of vine pepper in the cold press cake[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2015.
- [10] XU D P, WANG C X, ZHUO Z H, et al. Extraction, purification and antioxidant activity of polysaccharide from cold pressed oil cake of 'Tengjiao' seed [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 163(11): 508-518.
- [11] 蒋凌燕, 成金曦, 夏东, 等. 矩阵分析法优化花椒树脂提取工艺研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(10): 106-114.
JIANG L Y, CHENG J X, XIA D, et al. Optimization of extracting *Zanthoxylum bungeanum* resin by matrix analysis method [J]. China Oils and Fats, 2020, 45(10): 106-114.
- [12] 袁小钧, 钟世荣, 易宇文, 等. 基于电子鼻和气质联

- 用分析烹饪方式对青花椒挥发性特征风味的影响[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(10): 127-139.
- YUAN X J, ZHONG S R, YI Y W, et al. Analysis of the influence of cooking methods on volatile flavor of green prickleyash by E-nose and GC-MS [J]. China Food Additives, 2021, 32(10): 127-139.
- [13] 陆占国, 董艳, 封丹. 顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱分析马铃薯茎叶中挥发性成分[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(6): 113-115.
- LU Z G, DONG Y, FENG D. Study on volatile components of potato leaf by HS-SPME-GC-MS[J]. Food Research and Development, 2007, 28(6): 113-115.
- [14] 申光辉, 覃小艳, 刘海娜, 等. 紫色马铃薯全粉加工的汁液腥味物质成分及酶解脱腥效果[J]. 华南农业大学学报, 2019, 40(4): 83-91.
- SHEN G H, TAN X Y, LIU H N, et al. Off-flavor compounds of liquid from processing purple potato granules and enzymatic deodorization effect[J]. Journal of South China Agricultural University, 2019, 40(4): 83-91.
- [15] 赵静珂, 李鑫, 黄登艳, 等. 不同青花椒品种挥发油成分的对比分析[J]. 生物资源, 2021, 43(5): 467-473.
- ZHAO J K, LI X, HUANG D Y, et al. Analysis of volatile components of essential oil in *Zanthoxylum armatum* DC. cultivars[J]. Amino Acids and Biotic Resources, 2021, 43(5): 467-473.
- [16] NI R J, YAN H Y, TIAN H L, et al. Characterization of key odorants in fried red and green huajiao (*Zanthoxylum bungeanum* maxim. and *Zanthoxylum schinifolium* sieb. et Zucc.) oils[J]. Food Chemistry, 2022, 337(5): 131984.
- [17] LIU Y P, LI Q R, YANG W X, et al. Characterization of the potent odorants in *Zanthoxylum armatum* DC Prodr. pericarp oil by application of gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and odor activity value[J]. Food Chemistry, 2020, 319(7): 126564.
- [18] 杨静, 赵镭, 史波林, 等. 青花椒香气快速气相电子鼻响应特征及 GC-MS 物质基础分析[J]. 食品科学, 2015, 36(22): 69-74.
- YANG J, ZHAO L, SHI B L, et al. Aroma response characteristic analysis with fast gas phase electronic nose and volatile components analysis with GC-MS of green prickly ash[J]. Food Science, 2015, 36(22): 69-74.
- [19] 程小雪, 袁永俊, 胡丽丽, 等. 中温浸提法制备食用花椒调味油及其成分分析[J]. 中国酿造, 2014, 33(2): 42-46.
- CHEN X X, YUAN Y J, HU L L, et al. Preparation technique and component analysis of *Zanthoxylum bungeanum* seasoning oil by medium temperature extraction [J]. China Brewing, 2014, 33(2): 42-46.
- [20] TIAN P, ZHAN P, TIAN H L, et al. Analysis of volatile compound changes in fried shallot (*Allium cepa* L. var. *aggregatum*) oil at different frying temperatures by GC-MS, OAV, and multivariate analysis[J]. Food Chemistry, 2021, 345(5): 128748.
- [21] REN L Y, MA J, LV Y, et al. Characterization of key off-odor compounds in thermal duck egg gels by GC-olfactometry-MS, odor activity values, and aroma recombination [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 143(5): 111182.
- [22] SRIWICHAI T, SOOKWONG P, SIDDIQUI M W, et al. Aromatic profiling of *Zanthoxylum myriacanthum* (makwhaen) essential oils from dried fruits using different initial drying techniques[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 133(7): 284-291.
- [23] 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.
- [24] 胡智慧, 白佳伟, 杨文熙, 等. 新鲜草果中关键香气成分的分析[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 173-178.
- HU Z H, BAI J W, YANG W X, et al. Identification of the key odorants in fresh *Amomum tsaoko* fruit[J]. Food Science, 2020, 41(16): 173-178.
- [25] RIGLING M, LIU Z B, HOFELE M, et al. Aroma and catechin profile and *in vitro* antioxidant activity of green tea infusion as affected by submerged fermentation with *Wolfiporia cocos* (Fu Ling)[J]. Food Chemistry, 2021, 361(11): 130065.
- [26] ZHU Y, LV H P, SHAO C Y, et al. Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma

- quality of green teas[J]. Food Research International, 2018, 108(6): 74–82.
- [27] 李娟, 韩东, 米思, 等. 北京地区酱卤牛肉中挥发性风味物质剖面分析[J]. 核农学报, 2020, 34(1): 94–103.
- LI J, HAN D, MI S, et al. Profile analysis of the volatile flavor compounds from Beijing area of marinated beef[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2020, 34(1): 94–103.
- [28] 谢关华, 陆安霞, 欧阳珂, 等. GC-MS结合化学计量学用于探究六大茶类香气形成的差异[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(20): 260–270.
- XIE G H, LU A X, OUYANG K, et al. Analysis of the aroma formation in six categories of teas by GC-MS combined with chemometrics[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(20): 260–270.
- [29] 牛云蔚, 姚征民, 肖作兵, 等. AEDA结合OAVs分析两种薰衣草精油中特征性香气成分[J]. 食品工业, 2016, 37(12): 264–268.
- NIU Y W, YAO Z M, XIAO Z B, et al. The study on characteristic aroma compounds in two lavender essential oils by AEDA and OAVs[J]. The Food Industry, 2016, 37(12): 264–268.
- [30] 顾赛麒, 吴娜, 张晶晶, 等. MMSE-GC-O结合OAV法鉴定蒸制崇明地区中华绒螯蟹中关键气味物质[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(3): 877–888.
- GU S Q, WU N, ZHANG J J, et al. Characterization of key odor compounds in steamed Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) farmed in Chongming region by monolithic material sorptive extraction-gas chromatography-olfactometry and odor activity value methods[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2014, 5(3): 877–888.
- [31] 张哲奇, 臧明伍, 张凯华, 等. 熟制、高压灭菌和复热对粉蒸肉挥发性风味物质的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(10): 187–192.
- ZHANG Z Q, ZANG M W, ZHANG K H, et al. Effect of cooking, autoclaving and reheating on the volatile components of steamed pork with rice flour[J]. Food Science, 2019, 40(10): 187–192.
- [32] JIANG L, KUBOTA K. Formation by mechanical stimulus of the flavor compounds in young leaves of Japanese pepper (*Xanthoxylum piperitum* DC.)[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2001, 49(3): 1353–1357.
- [33] MA L J, GAO M M, ZHANG L Q, et al. Characterization of the key aroma-active compounds in high-grade Dianhong tea using GC-MS and GC-O combined with sensory-directed flavor analysis[J]. Food Chemistry, 2022, 378(6): 132058.
- [34] YANG X G. Aroma constituents and alkylamides of red and green huajiao (*Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum schinifolium*)[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2008, 56(5): 1689–1696.
- [35] JI Y, LI S M, HO C T. Chemical composition, sensory properties and application of Sichuan pepper (*Zanthoxylum genus*) [J]. Food Science & Human Wellness, 2019, 2(8): 115–125.
- [36] 陈海涛, 孙丰义, 王丹, 等. 梯度稀释法结合气相色谱-嗅闻-质谱联用仪鉴定炸花椒油中关键性香气活性化合物[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(3): 191–198.
- CHEN H T, SUN F Y, WANG D, et al. Identification of key aroma-active compounds of fried zanthoxylum essential oil by aroma extract dilution analysis and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(3): 191–198.
- [37] 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.
- [38] LI W Q, CHEN Y P, BLANK I, et al. GC×GC-ToF-MS and GC-IMS based volatile profile characterization of the Chinese dry-cured hams from different regions[J]. Food Research International, 2021, 142(4): 110222.
- [39] YU M G, LI T, SONG H L. Characterization of key aroma-active compounds in four commercial oyster sauce by GC/GC × GC-O-MS, AEDA, and OAV[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 107(4): 104368.
- [40] FENG X Y, WANG H W, WANG Z R, et al. Discrimination and characterization of the volatile organic compounds in eight kinds of Huajiao with geographical indication of China using electronic nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. Food

Chemistry, 2022, 375(5): 131671.
[41] ZHUO Z H, XU D P, LI Y P, et al. Fingerprint
analysis of *Zanthoxylum armatum* DC. by HPLC[J].

Journal of Food Composition and Analysis, 2021,
96(3): 103736.

**Analysis of Key Aroma Components of Green Sichuan Pepper (*Zanthoxylum schinifolium*)
from Different Geographical Origins and Before and After Leaching
by HS-SPME-GC-MS Combined with Odor Activity Value**

Zhou Zhishuai^{1,2}, Li Jiao¹, Lin Dexian¹, He Li^{1*}

(¹College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichuan

²Jiangxi Baicao Yuan Industrial Co., LTD., Nanchang 330096)

Abstract In order to explore the differences in the volatile components of green Sichuan pepper and their leaching residue from different origins, get the rich volatile green Sichuan pepper and their leaching residue, to provide a theoretical reference for the selection of raw materials for the extraction of *Zanthoxylum schinifolium* oil and the comprehensive utilization of their leaching residue. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to separate and identify the volatile components of 5 different origins of green Sichuan pepper and their leaching residue, the results showed that a total of 51 volatile flavor components (12 common components) were identified, including 20 olefins, 15 alcohols, 3 esters, 2 ketones, 5 alkanes, 2 acids, 1 phenols, 1 aldehydes and 2 other substances. Through clustering heat map, odor activity value, venn diagram and principal component analysis (PCA), showed there were differences between the key aroma components of green Sichuan pepper and their leaching residue, but all contained linalool, (+)-limonene, myrcene, basilene, trans-caryophyllene, etc, and had high OAV values, indicating that there were still a lot of key aroma components in green Sichuan pepper and their leaching residue, which had certain utilization value.

Keywords green Sichuan pepper; key aroma components; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); clustering heat map; venn diagram; principal component analysis (PCA)