

基于电子鼻和气相色谱-质谱法结合相对气味活度值分析植物油对红油辣椒气味的影响

薛东¹, 易宇文^{1*}, 夏翠群¹, 胡金祥¹, 乔明锋¹, 何莲¹,
王健健², 邓静¹, 杨会珍³

(1. 四川旅游学院烹饪科学四川省高等学校重点实验室, 成都 610100; 2. 贵州大学生命科学学院/农业生物工程研究院, 山地植物资源保护与种质创新教育部重点实验室, 贵阳 550025; 3. 四川川娃子食品有限公司, 眉山 620000)

摘要: **目的** 探究植物油品种对红油辣椒气味的影响。**方法** 采用电子鼻、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)结合正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)和相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)等分析方法探究不同品种的植物油对红油辣椒气味物质的影响。**结果** 电子鼻检测结果结合 OPLS-DA 分析表明不同品种的植物油制备的红油辣椒整体气味轮廓差异明显。GC-MS 检测结果表明 5 种植物油制备的红油辣椒共检测到 101 种挥发性物质, 其中醇类 29 种、醛类 30 种、烃类 12 种、硫醚类 3 种、酯类 6 种、酸类 2 种以及其他化合物 19 种; 醇类、醛类、硫醚类是红油辣椒的主要挥发性物质。ROAV 分析表明 A 样品(精炼菜籽油)的关键性挥发性物质是: 苯乙醛、反-2-壬醛、二甲基硫醚; B 样品(大豆油)的关键性挥发性物质是: 1-庚烯-3-酮、二甲基硫醚; C(花生油)、E(菜籽油)样品的关键性挥发物是: 二甲基硫醚; D(玉米油)样品的关键性挥发性物质是: 二甲基硫醚、(Z)-2-壬烯醛、1-辛烯-3-酮。**结论** 不同品种的植物油制备的红油辣椒的主要挥发性物质有一定差异, 二甲基硫醚是红油辣椒的共有关键性化合物。

关键词: 红油辣椒; 电子鼻; 气相色谱-质谱法; 正交偏最小二乘判别分析; 相对气味活度值

Analysis of the effects of plant oil on the odor of red pepper based on electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry combined with relative odor activity value

XUE Dong¹, YI Yu-Wen¹, XIA Cui-Qun¹, HU Jin-Xiang¹, QIAO Ming-Feng¹,
HE Lian¹, WANG Jian-Jian², DENG Jing¹, YANG Hui-Zhen³

[1. Sichuan Provincial Key Laboratory of Culinary Science, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China;
2. Key Laboratory of Plant Resource Conservation and Germplasm Innovation in Mountainous Region (Ministry of Education), College of Life Sciences/Institute of Agro-bioengineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
3. Sichuan Chuanwazi Food Co., Ltd., Meishan 620000, China]

基金项目: 四川旅游学院科技创新团队项目(21SCTUTG01)、四川旅游学院重点项目(SCTUZD13)、2022 年国家级大学生创新创业训练计划项目(202211552056)、贵州省生物学一流学科建设项目(GNYL[2017]009)、贵州省农业农村厅辣椒产业发展专班项目(2023)、四川省科技计划资助(23ZYZYTS0406)、眉山市科技局项目(2020FN02)

Fund: Supported by the Sichuan Tourism University Science and Technology Innovation Team Project (21SCTUTG01), the Key Program of Sichuan Tourism University (SCTUZD13), the 2022 National College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (202211552056), the Construction Program of Biology First-class Discipline in Guizhou (GNYL[2017]009), the Guizhou Provincial Department of Agriculture and Rural Affairs Chili Industry Development Special Class Project (2023), the Sichuan Provincial Science and Technology Program Funding (23ZYZYTS0406), and the Meishan Science and Technology Bureau Project (2020FN02)

*通信作者: 易宇文, 硕士, 研究员, 主要研究方向为传统调味品工业化。E-mail: 147684620@qq.com

*Corresponding author: YI Yu-Wen, Master, Professor, Sichuan Provincial Key Laboratory of Culinary Science, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China. E-mail: 147684620@qq.com

ABSTRACT: Objective To investigate the influence of plant oils varieties on the aroma of red oil chili. **Methods** Electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) and relative odor activity value (ROAV) were used to analyze the impact of different varieties of plant oils on the odor substances of red oil chili. **Results** The results of electronic nose combined with OPLS-DA analysis showed significant differences in the overall aroma profiles of red oil chili prepared with different volatile compounds of plant oils. The GC-MS detection results revealed a total of 101 volatile compounds in red oil chili prepared with 5 types of plant oils, including 29 alcohols, 30 aldehydes, 12 hydrocarbons, 3 sulfides, 6 esters, 2 acids, and 19 other compounds. Alcohols, aldehydes, and sulfides were found to be the major volatile compounds in red oil chili. ROAV analysis indicated that key volatile substances in sample A (refined rapeseed oil) were benzaldehyde, *trans*-2-nonenal, and dimethyl sulfide; key volatile substances in sample B (soybean oil) were 1-hepten-3-one and dimethyl sulfide; key volatile substances in samples C (peanut oil) and E (rapeseed oil) were dimethyl sulfide; key volatile substances in sample D (corn oil) were dimethyl sulfide, (*Z*)-2-nonenal, and 1-octen-3-one. **Conclusion** The main volatile compounds of red chili peppers prepared from different varieties of vegetable oil have certain differences, and dimethyl sulfide was a common key compound in red chili peppers. **KEY WORDS:** red oil chili; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry; orthogonal partial least squares discriminant analysis; relative odor activity value

0 引言

红油辣椒在菜肴制作过程中主要起增色、赋香和调味的的作用^[1]。红油辣椒俗称红油,常用的加工方法是将干辣椒面和高温植物油按一定比例混合,利用辣椒中辣椒红色素和辣椒碱的脂溶性特性,经特定加工工艺制得的混合物^[1],具有色红、味辣香等特点。红油辣椒的配方相对简单,配料仅有辣椒、植物油,因而影响其气味的可能因素包括辣椒品种、植物油品种及植物油的萃取温度等。现代食品加工技术可以通过超临界 CO₂ 萃取、有机溶剂萃取等方法从辣椒中取得的辣椒油树脂,再与适量的食用油混合而成^[2]。这种辣椒油有辣椒辣味但无香味,这可能是辣椒未经高温处理无法进行深度的美拉德反应以及油脂未高温氧化所致。美拉德反应是氨基和羰基化合物之间生成香气物质的主要反应,油脂高温氧化时也会产生较多的气味物质。植物油是植物成熟种子经压榨或者有机溶剂萃取而得到的液态物质。纯净的植物油是无色无味的,但大多数植物油因含有叶黄色、叶绿素等物质而呈现出黄色或者深褐色;一些植物油因含有特殊的物质而具有气味。例如,菜籽油因含 3-(甲硫基)丙醛(土豆香)、1-辛烯-3-酮(蘑菇香,土香)和吡嗪类物质而呈特殊气味^[3];影响大豆油气味的物质^[4]主要是戊醛、己醛(青香、脂肪香)、(*E*)-2-庚烯醛(肥皂味、脂肪香、杏仁味)等;冷榨花生油的气味主要为醛类^[5]物质,如己醛(清新、青草味);玉米胚芽油的主要挥发性物质是亚油酸甲酯和油酸甲酯^[6]等。由于不同植物油(萃取油脂)的气味存在差异,用其制备的红油辣椒是否存在差异,目前未见相关报道。

食品的气味物质大多为小分子物质,且沸点低、挥发

性强。电子鼻是一种模拟人类嗅觉的仿生仪器,具有样品处理简单,检测方便快捷,检测结果客观、可读性强等特点,但电子鼻仅能判别样品之间整体气味轮廓差异,无法解析导致这种差异的具体物质^[7]。捕集阱自动顶空(trap head space, HS-Trap)具有样品处理简单,气味物质自动萃取、富集和进样,方便快捷等特点。气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)是分离、鉴定复杂有机物的有效工具^[8]。电子鼻因其能快速识别样品之间的整体气味轮廓差异,GC-MS 能够定性样品之间的具体物质差异,故二者结合在食品众多领域有广泛应用。吴苏喜等^[9]利用电子鼻和 GC-MS 技术分析热处理对茶油的影响表明:电子鼻能够快速识别不同处理方式下的茶油,GC-MS 分析表明 85°C 左右制备的茶油兼具加工、食用的安全性和香味的柔和性。袁桃静等^[10]利用电子鼻分析 5 种植物油表明:花生油的气味较其他 4 种植物油更加浓郁,GC-MS 分析表明 5 种植物油的关键化合物各不相同。另外,正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)是一种有监督的分析方法,其通过去除变量的数据变异,将分离信息集中在一个主成分中,使模型变得简单且易于解释^[11]。基于此,本研究以 5 种常见植物油脂为萃取剂制备的红油辣椒为研究对象,采用电子鼻、HS-Trap-GC-MS 技术结合 OPLS-DA、相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)、差异性热图分析识别不同植物油结合辣椒制备的红油辣椒整体气味轮廓,鉴定红油辣椒的挥发性物质,分析不同植物油制备的红油辣椒主要挥发性物质及差异,探究红油辣椒的关键香气物质,旨在比较不同植物油制备的红油辣椒挥发性物质的差异,厘清不同植物油制备的红油辣椒的挥发性物质变

化规律, 为红油辣椒的生产、品质控制等应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

川珍二荆条辣椒面 250 g(四川省青川县川珍实业有限公司); 金龙鱼一级精炼菜籽油 5 L (A)、金龙鱼玉米胚芽油 5 L (D)(益海嘉里金龙鱼粮油食品股份有限公司); 福临门非转基因一级大豆油 5 L (B)[中粮佳悦(天津)有限公司]; 鲁花 5S 压榨一级花生油 5 L (C)(莱阳鲁花浓香花生油有限公司); 未精炼菜籽油(E)(龙泉驿滨河路菜市场)。

EK518 型电子秤(0.01 g, 广东香山衡器集团股份有限公司); C22-SDHCB9E32S 型电磁炉(浙江苏泊尔股份有限公司); AR882+红外测温仪(香港希玛仪表集团有限公司); NH310 色差仪(深圳市三恩时科技有限公司); FOX 4000 电子鼻(法国阿默思仪器公司); Clarus 680 气相色谱仪、Elite-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、Clarus SQ8T 质谱仪、HST40 捕集阱顶空进样器(美国珀金埃尔默); 其他实验室常用设备。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

将炒锅置电磁炉上, 加入萃取油脂加热至 180°C^[12](未精炼的菜籽油加热至 220°C, 保持 5 min 后降温至 180°C, 以出去“青气味”), 然后将油淋在辣椒面上(辣椒面置于不锈钢盆, 厚度不超过 1 cm), 浸提 24 h, 过滤得红油辣椒。油与辣椒面的比例为 5:1(经验值)。

1.2.2 感官评价

采用 9 点快感标度法^[13], 从辣味、香味和色泽 3 个维度评价。每个维度给出评价人员喜好程度: 1 表示极度不喜欢, 2 表示极不喜欢, 3 表示中等不喜欢, 4 表示轻度不喜欢, 5 表示无所谓, 6 表示轻度喜欢, 7 表示中等喜欢, 8 表示很喜欢, 9 表示极度喜欢。评价小组由 20 名长期从事食品研究、有丰富评定经验的评价人员组成。每个样品由评价人员随机盲评 3 次, 取平均值, 然后再汇总 20 名评价人员的评价结果, 取平均值。

1.2.3 色差测定

用色差仪对每组样品的色度值进行测定, 重复测定 3 次取平均值。样品色泽参数为 L^* 、 a^* 、 b^* , 色差 ΔE 是以白板为对照, 色差越大说明红油辣椒色泽变化越明显。色差 ΔE 按照公式(1)计算:

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (1)$$

式中, L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^* 为白板的色度值; L^* 、 a^* 、 b^* 为红油辣椒的色度值。其中 L^* 表示亮度, 取值 0~100, 值越大, 亮度越大; a^* 、 b^* 有正负之分, $+a^*$ 表示红色, $-a^*$ 表示绿色, $+b^*$ 表示黄色, $-b^*$ 表示蓝色。用色差仪可以测定任何一种颜色的 L^* 、 a^* 、 b^* , 根据所测的 L^* 、 a^* 、 b^* 可以判断不同颜色

的差别^[14]。

1.2.4 电子鼻检测

样品前处理: 取 2 mL 红油辣椒装入洁净的 10 mL 顶空瓶, 用顶空盖、垫密封, 备用。

电子鼻检测条件: 样品在孵化器(70°C)内孵化 5 min, 进样量 1000 μL, 进样速度 1000 μL/s, 手动进样。每个样品检测 120 s, 数据采集延迟 150 s。每个样品检测 5 次, 取 3 次稳定(依据其在主成分二维图中的集中程度)数据进行分析。

1.2.5 GC-MS 分析

样品前处理: 取红油辣椒 5 mL 装入 20 mL 顶空瓶, 用 GC-MS 专用瓶盖密封, 装入自动进样器, 备用。

萃取及进样条件: 萃取温度 70°C, 萃取时间 30 min, 进样针温度 75°C, 传输线温度 80°C, 萃取时间 1800 s, 干吹 120 s, 解析 10 s, 顶空瓶加压/释压 120 s, 捕集阱保持 240 s, 捕集阱循环 4 次。

气相条件: 载气(99.999% He), 流速 1.0 mL/min。起始温度 40°C, 保持 3 min, 然后以 5°C/min 升至 90°C, 再以 10°C/min 升至 230°C, 保留 7 min。

质谱条件: 电子轰击(electron impact, EI)离子源, 电子轰击能量为 70 eV, 离子源温度 230°C, 电子倍增电压 1650 V; 质量扫描范围: 45~550 m/z ; 标准调谐文件。

定性、定量: 首先去除柱流失导致的含硅类物质, 然后选取正反匹配度均大于 700(最大 999), 参考 NIST 2011 谱库, 同时结合质谱图进行定性。每个样品检测 5 次, 取 3 次均能检测到的样品作为有效样品进行数据分析。采用峰面积归一法计算相对含量。

1.2.6 关键香气化合物分析

参考刘登勇等^[15]的方法计算香气活性值(odor activity value, OAV):

$$OAV = C/T \quad (2)$$

式中: C —挥发性物质的相对含量(%); T —该挥发性物质的气味阈值(μg/kg)。

参照刘登勇等^[15]的研究结果规定 OVA 最大的香气化合物其 ROAV 为 100, 其他挥发性物质的 ROVA 计算如下:

$$ROAV_i \approx \frac{C_i}{C_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_i} \times 100 \quad (3)$$

式中: C_i —挥发性物质的相对含量(%); T_i —该挥发性物质的气味阈值(μg/kg); T_{\max} —OAV 最大的化合物的阈值(μg/kg); C_{\max} —OAV 最大的化合物的相对含量(%)。

一般认为 $ROAV \geq 1$ 的化合物对样品整体气味有重要贡献, 是关键化合物; $0.1 \leq ROVA \leq 1$ 的化合物为修饰性物质; $ROVA < 0.1$ 的化合物对样品整体风味无贡献, 是潜在性气味化合物^[16]。

1.3 数据处理

采用 IBM SPSS 25.0 进行统计学分析, 电子鼻传感器

和挥发性物质相对含量表示为平均值±标准偏差。采用 SIMCA 14.1 进行电子鼻 OPLS-DA 及预测变量重要性投影 (variable importance for the projection, VIP) 分析 ($P < 0.05$)。采用 Origin 2022 进行数据归一化处理及差异性热图绘制。

2 结果与分析

2.1 感官评价结果

感官是评价食品品质的重要方法。红油辣椒感官评价结果如表 1 所示。A、C、E 样品在辣味维度上并无显著差异, 但显著高于 B、D 样品; 在香味维度, E 样品显著高于 A、B、C、D 样品, A、D 样品显著高于 C 样品; 在色泽维度, D 和 E 之间差异不显著。就总体可接受度而言, A、D、E 接受度高, 差异不显著, 但均显著高于 B、C 样品。从感官评价的结果来看, 在相同工艺条件下, 植物油的品种能影响红油辣椒的辣度; 未精炼的菜籽油、精炼菜籽油和玉米胚芽油制备的红油辣椒接受度更高。

表 1 感官评价结果
Table 1 Sensory score results

样品编号	得分			总体可接受度
	辣味	香气	色泽	
A	8.15±0.63 ^a	7.90±0.46 ^b	7.40±0.70 ^{bc}	7.80±0.60 ^a
B	6.70±0.49 ^b	7.45±0.69 ^{bc}	6.90±0.46 ^c	6.50±0.59 ^c
C	7.85±0.47 ^a	7.10±0.52 ^c	7.55±0.60 ^b	7.10±0.77 ^b
D	7.05±0.55 ^b	7.65±0.34 ^b	7.90±0.40 ^{ab}	7.60±0.49 ^a
E	8.15±0.53 ^a	8.45±0.50 ^a	8.35±0.63 ^a	8.05±0.59 ^a

注: a、b、c 表示同列组间数值差异性 ($P < 0.05$), 下同。

2.2 色差分析

红油辣椒的色差测定结果如表 2 所示。从整体来看, 5 个样品的 ΔE 差异不大, 样品 B、C、D 与参照物(白板)之间的色差值近乎相等, 说明三者基本无差异, 总体结果相似度高。样品 A、B、E 在 L^* 、 a^* 、 b^* 上均存在显著差异, 说明它们之间相似度低。C、D 在 L^* 、 a^* 、 b^* 的差异均不显著, 相似度高。由表 2 还可知, 红油辣椒 C 的明度较高, D 较红, B 的黄色程度更高。E 的 L^* 、 a^* 、 b^* 均为最低, 与其他组别存在显著差异。分析其原因可能是样品 E 所用的未精炼菜籽油本身没有经过脱胶、脱酸、脱色、脱臭等过程, 而呈现出比较浑浊, 色泽更深, 且明度不高的现象。

表 2 色差仪检测结果
Table 2 Color Difference Meter Test Results

产品编号	L^*	a^*	b^*	ΔE
A	50.18±0.01 ^b	6.98±0.03 ^a	5.95±0.05 ^c	51.01±0.14 ^a
B	50.42±0.03 ^a	6.89±0.01 ^b	6.54±0.09 ^a	51.31±0.14 ^a
C	50.45±0.01 ^a	7.01±0.03 ^a	6.32±0.03 ^b	51.33±0.18 ^a
D	50.43±0.04 ^a	7.03±0.06 ^a	6.38±0.04 ^b	51.32±0.13 ^a
E	49.85±0.02 ^c	6.69±0.04 ^c	5.24±0.10 ^d	50.57±0.07 ^b

2.3 电子鼻分析

电子鼻检测 5 种红油辣椒传感器响应值数据及 OPLS-DA 分析结果见表 3。E 在传感器(除 LY2/G、LY2/AA、LY2/Gh、LY2/gCTI、LY2/gCT、P30/1、P10/1、P10/2、P40/1 外)上的响应值均高于其他样品; 分析发现, 这些响应值高的传感器对芳香族、有机化合物及一些氧化性较强的物质敏感; 这说明红油辣椒在制备时, 一方面由于高温油脂与辣椒发生了较为深度的美拉德反应, 另一方面高温也促使油脂氧化而产生了较多的气味物质。

图 1A 是样品经过 OPLS-DA 分析的散点图。5 个样品分布在不同的区域, 均没有交叉现象, 说明植物油的种类对于红油辣椒香气形成的影响大, 同时也说明电子鼻可有效区分样品且重复性良好。5 个样品的自变量拟合指数 $R^2_x=0.997$, 因变量拟合指数 $R^2_y=0.892$; 模型预测指数 $Q^2=0.615$, 其预测能力为 61.5%。YUN 等^[17]研究表明自变量和因变量拟合指数大于 0.5, 其建立的预测模型的拟合度即可接受。图 1B 是判别模型经过 200 次(最大 999)置换检验的结果。横坐标表示置换检验时样本的相关性, 相关性为 1.0 的点即为原 OPLS-DA 模型所得的 R^2 和 Q^2 。图中, Q^2 在纵坐标上的截距小于 0。GREENBERG 等^[18]的研究表明在置换检验中, 若所有 R^2 和 Q^2 均低于置换相关性等于 1.0 的值时, 且 Q^2 点回归线在纵坐标上的截距小于 0, 则认为统计模型有效, 没有过拟合。综上所述, 不同品种的植物油制备的红油辣椒整体气味轮廓差异明显, 电子鼻结合 OPLS-DA 数据模型能够有效区分不同品种的植物油所制成的红油辣椒, 效果良好。

2.4 红油辣椒 GC-MS 检测结果分析

从微观角度探究植物油对红油辣椒气味的影响, 本研究对不同品种的植物油制备的红油辣椒进行了 GC-MS 分析。红油辣椒的挥发性物质定性、定量结果见表 4, 种类及含量见表 5。5 个红油辣椒样品共鉴定出 101 种挥发性物质, 其中包括醇类 29 种、醛类 30 种、烃类 12 种、硫醚类 3 种、酯类 6 种、酸类 2 种及其他类 19 种。从含量来看醇类、醛类、硫醚类是样品的主要挥发性物质。样品 A、B、C、D、E 分别鉴定出 44、49、42、56、55 种挥发性物质; 相对含量分别为 97.68%、97.71%、92.46%、98.27%、96.62%。5 个样品共有物质为 24 种: 正戊醇、(S)-(+)-1,3-丁二醇、(R)-(-)-1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇、反式-2-甲基环戊醇、2,4-己二烯-1-醇、2-辛烯-1-醇、2-甲基庚醛、2-甲基丁醛、3-糠醛、庚醛、2-庚烯醛、正辛醛、反-2-辛烯醛、壬醛、一氯甲烷、4-环戊烯-1,3-二酮、2-乙烯基呋喃、2-戊基呋喃、二甲基硫醚、N-甲基吡咯、对二甲苯、2-乙酰基吡咯。这些被检测到的物质种类及其含量差异, 初步反映出不同品种的植物油制成的红油辣椒在气味维度的差异。

表 3 电子鼻传感器响应值
Table 3 Electronic nose sensor response value

传感器	性能	A	B	C	D	E	P	VIP
LY2/LG	对氧化能力较强的气体敏感	0.006±0.001 ^c	0.014±0.003 ^b	0.022±0.003 ^a	0.008±0.001 ^{bc}	0.028±0.006 ^a	0.040	1.245
LY2/G	对有毒气体敏感	-0.009±0.0004 ^a	-0.016±0.002 ^{bc}	-0.029±0.001 ^d	-0.013±0.002 ^{ab}	-0.020±0.004 ^c	0.031	0.934
LY2/AA	对有机化合物敏感	-0.003±0.0004 ^a	-0.004±0.0005 ^{ab}	-0.007±0.001 ^c	-0.003±0.0007 ^a	-0.005±0.002 ^{bc}	0.070	1.097
LY2/Gh	对有毒气体敏感	-0.005±0.001 ^a	-0.012±0.001 ^b	-0.021±0.001 ^c	-0.007±0.0006 ^a	-0.018±0.004 ^c	0.019	0.895
LY2/gCTI	对有毒气体敏感	-0.008±0.001 ^a	-0.015±0.002 ^b	-0.030±0.0004 ^d	-0.010±0.002 ^a	-0.019±0.005 ^c	0.012	0.979
LY2/gCT	对易燃气体敏感	-0.010±0.002 ^a	-0.014±0.003 ^a	-0.029±0.005 ^b	-0.013±0.002 ^{ab}	-0.015±0.004 ^b	0.256	1.029
T30/1	对极性化合物敏感	0.487±0.027 ^b	0.669±0.088 ^a	0.759±0.035 ^a	0.539±0.030 ^b	0.498±0.044 ^b	0.387	1.012
P10/1	对非极性化合物敏感	0.619±0.017 ^d	0.807±0.035 ^b	0.859±0.012 ^a	0.659±0.025 ^{cd}	0.708±0.043 ^c	0.255	1.009
P10/2	对非极性易燃气体敏感	0.443±0.013 ^c	0.651±0.023 ^{ab}	0.684±0.002 ^a	0.464±0.024 ^c	0.624±0.024 ^b	0.067	0.975
P40/1	对氧化能力较强的气体敏感	0.482±0.017 ^c	0.673±0.066 ^b	0.758±0.018 ^a	0.512±0.021 ^c	0.543±0.053 ^c	0.186	0.971
T70/2	对芳香族化合物敏感	0.402±0.027 ^d	0.716±0.012 ^b	0.764±0.026 ^{ab}	0.480±0.039 ^c	0.788±0.027 ^a	0.418	0.955
PA/2	对有机化合物、有毒气体敏感	0.677±0.023 ^c	0.911±0.006 ^a	0.933±0.013 ^a	0.751±0.032 ^b	0.942±0.011 ^a	0.081	0.947
P30/1	对可燃气体、有机化合物敏感	0.735±0.011 ^c	0.931±0.003 ^a	0.936±0.008 ^a	0.788±0.023 ^b	0.955±0.016 ^a	0.207	0.929
P40/2	对氧化能力较强的气体敏感	0.403±0.016 ^d	0.734±0.017 ^b	0.786±0.029 ^b	0.484±0.034 ^c	0.862±0.043 ^a	0.147	0.885
P30/2	对有机化合物敏感	0.405±0.011 ^d	0.721±0.003 ^b	0.760±0.016 ^{ab}	0.481±0.029 ^c	0.787±0.038 ^a	0.111	0.876
T40/2	对氧化能力较强的气体敏感	0.305±0.020 ^c	0.542±0.022 ^b	0.607±0.034 ^b	0.354±0.024 ^c	0.685±0.066 ^a	0.040	0.874
T40/1	对氧化能力较强的气体敏感	0.444±0.032 ^d	0.727±0.025 ^b	0.785±0.020 ^{ab}	0.506±0.043 ^c	0.838±0.039 ^a	0.717	0.870
TA/2	对有机化合物敏感	0.427±0.037 ^d	0.717±0.032 ^b	0.787±0.028 ^a	0.504±0.047 ^c	0.840±0.034 ^a	0.962	0.865

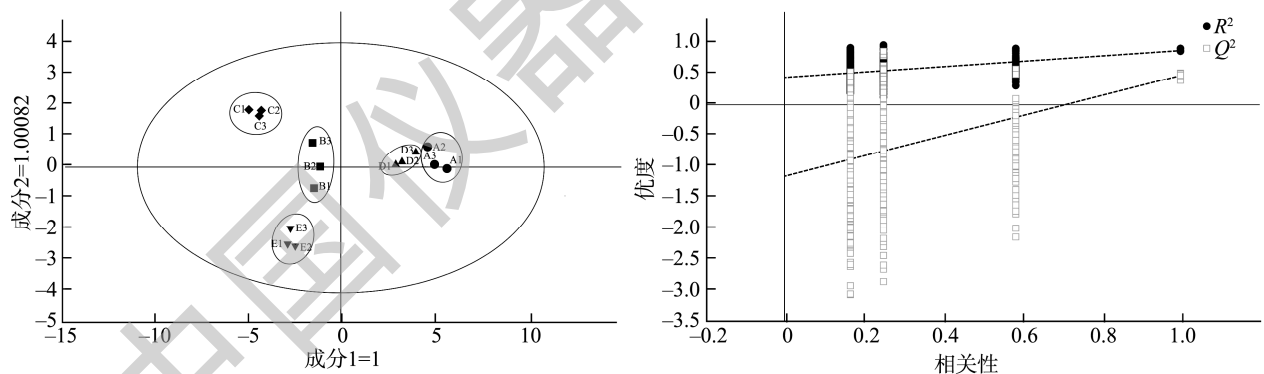


图 1 电子鼻传感器 OPLS-DA 分析及模型交叉验证

Fig.1 OPLS-DA analysis of electronic nose sensors and model cross-validation

醇类是红油辣椒的主要挥发性物质,其总含量均大于 10%(C 样品除外),且种类也较多(不低于 10 种)。醇类物质一般源于脂肪酸的二级氢过氧化物的降解或者羰基化合物还原生成^[19-20]。5 个样品分别检测到醇类物质 11、16、12、15、14 种,共 29 种。环丁基甲醇是 A、E 含量较高(>2.7%)的物质。(S)-(+)-1,3-丁二醇、(R)-(-)-1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇、反式-2-甲基环戊醇是 5 个样品含量较高的(大多大于 1%)共有物质。(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇来源于菜籽油的可能性较大,吴

苏喜等^[9]在加热(80~90℃)的菜籽油中有检测到该物质,但含量不高(<1%),推测其可能是由于本研究加热温度较高(180℃)的结果。2,3-丁二醇是 5 个样品的共有物质,但含量差异较大(0.02%~3.47%),季德胜等^[21]的研究表明 2,3-丁二醇是红油辣椒中的常见物质,其含量与煎制温度呈负相关,这与本研究结论相似。一般认为饱和醇的阈值较高,而不饱和醇的阈值较低^[22],本研究中检测到的醇类大多为饱和醇,故可能对样品的香气的形成贡献度不大。

表4 红油辣椒 GC-MS 检测结果
Table 4 GC-MS detection results of red oil chili

分类	序号	保留时间 /min	CAS	中文名称	相对含量/%				
					A	B	C	D	E
醇类	1	2.972	616-25-1	1-戊烯-3-醇		0.03±0.00			
	2	3.032	4415-82-1	环丁基甲醇	3.63±0.04	0.75±0.01		0.05±0.00	2.76±0.04
	3	3.387	625-31-0	4-戊烯-2-醇			0.03±0.00		
	4	3.670	2026-48-4	L-缬氨酸		0.01±0.00			
	5	3.690	337966-85-5	1-环戊基-2,2-二甲基 -1-丙醇				0.01±0.00	
	6	4.403	694-29-1	顺式-1-环戊烯-3,4-二醇					0.02±0.00
	7	4.538	71-41-0	正戊醇	0.35±0.00	0.52±0.01	0.89±0.01	0.81±0.01	0.51±0.00
	8	4.933	24621-61-2	(S)-(+)-1,3-丁二醇	1.38±0.03	1.74±0.03	1.09±0.07	2.01±0.02	1.13±0.02
	9	4.968	6290-03-5	(R)-(-)-1,3-丁二醇	2.01±0.03	0.98±0.01	2.32±0.04	1.62±0.05	1.61±0.06
	10	4.988	67-63-0	异丙醇		1.35±0.03			
	11	4.996	18501-20-7	1-胍基-2-丙醇			0.17±0.00	0.27±0.00	
	12	5.028	625-31-0	4-戊烯-2-醇			0.16±0.00		
	13	5.093	31367-46-1	3-甲基庚烷-2-醇				0.01±0.00	
	14	5.196	513-85-9	2,3-丁二醇	3.25±0.06	1.66±0.04	0.86±0.01	3.47±0.08	0.02±0.00
	15	5.158	24347-58-8	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	0.93±0.00	3.08±0.11	1.24±0.03	1.63±0.04	0.40±0.01
	16	5.206	19132-06-0	(2S,3S)-(+)-2,3-丁二醇					1.12±0.01
	17	5.294	25144-04-1	反式-2-甲基环戊醇	2.00±0.05	2.63±0.05	2.44±0.08	4.11±0.09	1.96±0.03
	18	5.451	123-96-6	仲辛醇		0.15±0.00			
	19	6.747	111-28-4	2,4-己二烯-1-醇	0.53±0.02	0.46±0.01	0.62±0.01	0.63±0.02	0.54±0.01
	20	7.293	111-27-3	正己醇	0.01±0.00	0.01±0.00	0.03±0.00		
	21	7.881	96-20-8	2-氨基-1-丁醇		0.01±0.00			
	22	8.331	1878-18-8	2-甲基-1-丁硫醇				0.02±0.00	
	23	9.242	112-42-5	十一醇					0.04±0.00
	24	9.679	10339-61-4	3-壬烯醇					0.04±0.00
	25	10.791	26001-58-1	2-辛烯-1-醇	0.07±0.00	0.14±0.00	0.12±0.00	0.21±0.00	0.14±0.00
	26	11.424	18409-17-1	反式-2-辛烯-1-醇				0.02±0.00	
	27	12.639	20125-84-2	顺式-3-辛烯-1-醇		0.02±0.00		0.03±0.00	
	28	13.921	22104-79-6	2-壬烯-1-醇	0.01±0.00				
	29	14.604	31502-14-4	反式-2-壬烯-1-醇					0.62±0.01
醛类	1	2.706	16630-91-4	2-甲基庚醛	5.41±0.03	4.22±0.08	4.51±0.08	4.56±0.10	5.26±0.02
	2	2.806	96-17-3	2-甲基丁醛	12.72±0.16	7.30±0.21	7.72±0.10	8.58±0.28	13.39±0.10
	3	3.197	638-37-9	丁二醛			0.02±0.00	2.26±0.04	
	4	3.224	27944-79-2	2,4-二甲基戊醛	2.70±0.08	1.70±0.03			2.92±0.03
	5	4.258	1576-87-0	反式-2-戊烯醛	0.52±0.02	0.30±0.01		0.33±0.00	0.22±0.00
	6	6.109	498-60-2	3-糠醛	0.63±0.01	0.55±0.01	0.59±0.01	0.65±0.01	0.58±0.00
	7	6.399	5362-50-5	4-甲基-3-戊烯醛					0.68±0.02
	8	6.507	66-25-1	己醛				0.01±0.00	
	9	8.078	6728-31-0	顺-4-庚烯醛		0.01±0.00		0.02±0.00	
	10	8.208	111-71-7	庚醛	0.06±0.00	0.07±0.00	0.17±0.00	0.11±0.00	0.21±0.00
	11	8.336	3268-49-3	3-甲硫基丙醛			0.03±0.00		
	12	9.645	5204-80-8	2-乙基-4-戊烯醛				0.02±0.00	
	13	9.677	18829-55-5	(E)-2-庚烯醛		0.03±0.00			
	14	9.985	57266-86-1	2-庚烯醛	0.48±0.01	1.08±0.01	0.72±0.00	1.37±0.01	0.84±0.02
	15	10.117	620-02-0	5-甲基糠醛	0.10±0.00		0.20±0.00		0.15±0.00
	16	10.498	2497-25-8	2-癸烯醛					0.01±0.00
	17	11.316	4313-03-5	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.25±0.01	0.09±0.00		0.03±0.00	0.12±0.00
	18	11.521	124-13-0	正辛醛	0.07±0.00	0.02±0.00	0.14±0.00	0.25±0.00	0.11±0.00
	19	12.807	122-78-1	苯乙醛	0.44±0.00	0.43±0.01	0.41±0.01	0.42±0.00	
	20	12.945	65405-70-1	反-4-癸烯醛					0.06±0.00
	21	13.313	2548-87-0	反-2-辛烯醛	0.03±0.00	0.05±0.00	0.08±0.00	0.09±0.00	0.17±0.00
	22	14.599	124-19-6	壬醛	0.48±0.01	0.14±0.00	0.46±0.01	0.29±0.00	0.01±0.00

表 4(续)

分类	序号	保留时间 /min	CAS	中文名称	相对含量/%				
					A	B	C	D	E
	23	15.933	2463-53-8	2-壬烯醛					0.07±0.00
	24	15.920	60784-31-8	(Z)-2-壬烯醛				0.02±0.00	
	25	15.932	18829-56-6	反-2-壬醛	0.02±0.00				
	26	15.935	2497-25-8	2-癸烯醛		0.01±0.00			
	27	17.936	4826-62-4	2-十二烯醛					0.08±0.00
	28	18.514	21662-16-8	(E,E)-2,4-十二碳二烯醛					0.10±0.00
	29	18.827	2363-88-4	2,4-癸二烯醛		0.03±0.00	0.20±0.00	0.02±0.00	0.54±0.01
	30	19.635	53448-07-0	反-2-十一烯醛					0.04±0.00
	1	1.723	74-87-3	一氯甲烷	3.52±0.04	3.87±0.06	4.14±0.03	3.37±0.05	4.19±0.04
	2	4.460	52097-85-5	(3E)-3-丙基-2-亚烯基环丁烯			0.09±0.00	0.08±0.00	
	3	5.659	111-67-1	2-辛烯		0.03±0.00		0.03±0.00	
	4	6.402	625-65-0	2,4-二甲基-2-戊烯	0.65±0.01				
	5	7.255	106-98-9	正丁烯				0.08±0.00	
	6	11.318	4161-65-3	2,4-二甲基-1,4-戊二烯				0.01±0.00	
烃类	7	11.794	13643-08-8	2,4-辛二烯	0.91±0.02	0.36±0.01		0.04±0.00	0.48±0.02
	8	12.169	764-93-2	癸炔					1.88±0.03
	9	12.382	61142-36-7	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	0.05±0.00	0.06±0.00	0.09±0.00	0.13±0.00	
	10	12.389	74752-97-9	(Z)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯					0.13±0.00
	11	20.576	13877-93-5	石竹烯					0.13±0.00
	12	21.091	6753-98-6	α -石竹烯					0.04±0.00
硫醚类	1	1.936	75-18-3	二甲基硫醚	22.24±0.60	45.48±0.79	46.44±1.04	25.51±0.85	18.78±0.26
	2	2.058	109-92-2	乙烷基乙醚	14.76±0.28			15.64±0.36	17.32±0.33
	3	3.099	3739-64-8	烯丙基丁基醚				0.02±0.00	
	1	2.486	107-31-3	甲酸甲酯			14.12±0.21		
	2	3.389	2666-93-5	L-亮氨酸甲酯	0.42±0.01	0.05±0.00			
酯类	3	5.228	687-47-8	L(-)-乳酸乙酯					0.66±0.02
	4	5.394	97-64-3	乳酸乙酯				0.06±0.00	
	5	6.965	10477-47-1	丙烯酸丙炔酯					0.08±0.00
	6	9.239	112-23-2	甲酸庚酯	0.01±0.00				
酸类	1	2.514	99-16-1	尿囊酸	16.14±0.30	17.45±0.57		18.24±0.18	14.93±0.19
	2	3.367	2566-32-7	N-甲基缬氨酸			0.03±0.00	0.07±0.00	0.45±0.01
	1	3.896	96-54-8	N-甲基吡咯	0.18±0.00	0.17±0.00	0.38±0.00	0.22±0.01	0.11±0.00
	2	5.213	110-76-9	2-乙氧基乙胺			0.80±0.02		
	3	5.944	109-08-0	甲基吡嗪	0.01±0.00		0.34±0.00	0.01±0.00	0.02±0.00
	4	7.198	106-42-3	对二甲苯	0.12±0.00	0.08±0.00	0.10±0.00	0.08±0.00	0.13±0.00
	5	8.576	1558-17-4	4,6-二甲基嘧啶			0.14±0.00		
	6	13.483	1072-83-9	2-乙酰基吡咯	0.07±0.00	0.03±0.00	0.09±0.00	0.04±0.00	0.03±0.00
	7	8.416	3194-17-0	2-戊酰呋喃	0.20±0.00	0.16±0.00		0.22±0.00	0.18±0.00
	8	9.595	4466-24-4	2-丁基呋喃	0.01±0.00				
	9	9.847	1487-18-9	2-乙基呋喃	0.13±0.00	0.08±0.00	0.11±0.00	0.11±0.00	0.12±0.00
	10	11.071	3777-69-3	2-戊基呋喃	0.06±0.00	0.11±0.00	0.24±0.01	0.25±0.01	0.37±0.00
其他	11	5.476	3188-00-9	2-甲基四氢呋喃-3-酮	0.06±0.00		0.08±0.00		0.06±0.00
	12	6.367	108-94-1	环己酮				0.02±0.00	
	13	6.407	69315-91-9	3,3-二乙基-1-甲基-2,4-氮杂环丁烷二酮		0.03±0.00			
	14	7.568	930-60-9	4-环戊烯-1,3-二酮	0.06±0.00	0.04±0.00	0.05±0.00	0.06±0.00	0.06±0.00
	15	7.851	110-12-3	5-甲基-2-己酮				0.02±0.00	
	16	8.411	14360-50-0	正戊基 2-呋喃酮			0.18±0.00		
	17	10.658	4312-99-6	1-辛烯-3-酮				0.03±0.00	
	18	10.693	2918-13-0	1-庚烯-3-酮		0.04±0.00			
	19	10.938	585-25-1	2,3-辛二酮		0.10±0.00			

表 5 红油辣椒总类及含量
Table 5 Categories and content of red oil chili

类别	A		B		C		D		E	
	种类	含量	种类	含量	种类	含量	种类	含量	种类	含量
醇类	11	14.17	16	13.54	12	9.97	15	14.9	14	10.91
醛类	14	23.91	16	16.03	13	15.25	17	19.03	20	25.56
烃类	4	5.13	4	4.32	3	4.32	7	3.74	6	6.85
硫醚	2	37.00	1	45.48	1	46.44	3	41.17	2	36.10
酯类	2	0.43	1	0.05	1	14.12	1	0.06	2	0.74
酸类	1	16.14	1	17.45	1	0.03	2	18.31	2	15.38
其他	10	0.90	10	0.84	11	2.51	11	1.06	9	1.08
合计	44	97.68	49	97.71	42	92.64	56	98.27	55	96.62

5 个样品中, 醛类物质的含量在 15%~26%之间, 种类较多(均不少于 13 种)。醛类物质大多是脂肪水解形成饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸, 这些物质经热分解形成氢过氧化物, 并进一步反应生成^[22]。2-甲基庚醛、2-甲基丁醛是共有醛类中含量较高的物质(>4%), 2-甲基丁醛被认为是干辣椒的特征风味物质^[23], 在高浓度下会产生刺激性风味^[24]。2-甲基丁醛属于支链醛, 其可能来源于亮氨酸、异亮氨酸的 Strecker 降解^[25-26]。2,4-二甲基戊醛在 A、B、E 中含量较高(>1.7%); 2-庚烯醛在 B、D 中含量较高(>1%)。一般认为醛类物质的阈值较低^[22], 其可能对红油辣椒香气的形成有较大贡献。

烃类物质中一氯甲烷是一种具有醚臭和甜味的无色物质, 是 5 个样品共有且含量较高的烃类物质(>3.3%)。一般认为烃类物质阈值较高, 可能对红油辣椒香气的形成贡献小。硫醚类是红油辣椒的主要共有挥发性物质。二甲基硫醚是 5 个样品中含量最高(>18%)的共有物质, 其阈值较低, 故对红油辣椒香气的形成贡献大。二甲基硫醚是一种具有洋葱气味的物质, 在辣椒面^[27-28]和红油辣椒^[29]中均有检出。乙烯基乙醚是 A、D、E 共有的含量较高(>14%)物质。甲酸甲酯是样品 C 含量较高的物质, 但阈值较高, 其他酯类物质含量均较低。酸类物质中尿囊酸是 A、B、D、E 含量较高的物质(>14%)。

2.5 红油辣椒关键化合物分析

为探究各化合物对红油辣椒整体香气的贡献, 本研究结合挥发性物质的气味阈值和香气描述, 对能够检测到阈值的 51 种挥发性物质进行分析, 结果见表 6。5 个样品分别能够检测到 21、26、18、27 和 27 有阈值的香气物质。根据香气描述和香气类型, 可知红油辣椒气味由腥香(17 个)、果香(12 个)、花香(5 个)、焙烤香(3 个)、木香(2 个)、甜香(1 个)、焦糖香(2 个)、奶香(1 个)、异香(1 个)等组成。其中, 腥香、果香和焙烤香是红油辣椒样品中的主要香气。腥香、果香、焙烤香对样品 A、C、E 的气味形成相对贡献较大; 腥香、果香对样品 B、D 的气味形成相对贡献较大。

分析 ROAV 发现, 二甲基硫醚是对 5 个样品香气贡

献最大的物质, 根据刘登勇等^[15]的方法设二甲基硫醚的 ROAV=100。依据 ROAV 计算结果则有: 苯乙醛、反-2-壬醛、二甲基硫醚是样品 A 中关键挥发性物质; 壬醛对 A 样品具修饰作用。1-庚烯-3-酮、二甲基硫醚是样品 B 的关键挥发性物质, 苯乙醛和壬醛对 B 样品具有修饰作用。二甲基硫醚是样品 C、E 的关键挥发性物质, 苯乙醛、壬醛和 2,4-癸二烯醛对 C 样品具有修饰作用, 反-2-辛烯醛、2,4-癸二烯醛和 2-庚烯醛对 E 样品具有修饰作用。二甲基硫醚、(Z)-2-壬烯醛、1-辛烯-3-酮是样品 D 的关键挥发性物质, 苯乙醛、2-庚烯醛、反-2-辛烯醛和壬醛对 D 样品具有修饰作用。

综上所述, 果香类物质对红油辣椒气味的形成有较大贡献, 二甲基硫醚是红油辣椒的共有关键挥发性物质, 样品中非共有关键挥发性物质是体现其特色的物质, 是不同植物油作为萃取剂的结果。

2.6 红油辣椒主要挥发性物质差异性分析

图 2 是根据表 4 中红油辣椒的分类, 选取每类中含量大于 1%的物质, 进行归一化处理, 制作的可视化差异性热图。图中颜色由白到黑色代表化合物的含量线性递增。由各种物质的丰度可以看出, 5 个样品的共有主要挥发性物质 6 种: 二甲基硫醚、2-甲基丁醛、2-甲基庚醛、一氯甲烷、反式-2-甲基环戊醇、(S)-(+)-1,3-丁二醇。甲酸甲酯为样品 C 独有的挥发性物质。乙烯基乙醚是 A、D、E 共有挥发性物质。环丁基甲醇是 A、E 主要共有挥发性物质。2,3-丁二醇是 A、B、D 的主要共有挥发性物质。2,4-二甲基戊醛是 A、B、E 的共有挥发性物质。(R)-(-)-1,3-丁二醇是 A、C、D、E 的主要共有挥发性物质。(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇是 B、C、D 的主要共有挥发性物质。异丙醇是 B 样品特有物质。2-庚烯醛是 B、D 主要共有挥发性物质。丁二醛是 D 样品的主要挥发性物质。(2S,3S)-(+)-2,3-丁二醇和癸炔是 E 样品的独有物质。纵观整个差异性热图, 5 个样品之间的差异在图中通过颜色的深浅能够较为明显地反映出来, 比较直观地表现出 5 个样品之间的相似与差异之处。

表 6 红油辣椒香气物质 ROAV 分析
Table 6 ROAV analysis of aroma substances in red oil chili

序号	中文名称	阈值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ROAV					香气描述	香气类型
			A	B	C	D	E		
1	1-戊烯-3-醇	0.01		<0.1				黄油味、辛辣味	腥香
2	正戊醇	0.1502	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	发酵面包味、脂肪香	焙烤香
3	异丙醇	65		<0.1				花香	花香
4	2,3-丁二醇	100	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	果香、洋葱香	果香
5	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	95.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	-
6	仲辛醇	0.14		<0.1				蘑菇味、脂肪香	腥香
7	2,4-己二烯-1-醇	0.787						果香	果香
8	正己醇	0.034	<0.1	<0.1	<0.1			树脂味、花香、草香	花香
9	十一醇	46					<0.1	柑橘味	果香
10	反式-2-辛烯-1-醇	0.02				<0.1		柑橘味、脂肪香	果香
11	反式-2-壬烯-1-醇	0.209					<0.1	薄荷香	花香
12	2-甲基丁醛	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	可可味、杏仁味	焙烤香
13	反式-2-戊烯醛	1.4	<0.1	<0.1		<0.1	<0.1	果香、辛辣味、土豆味	果香
14	糠醛	2.8						果香	果香
15	己醛	0.23				<0.1		青香、脂肪香	腥香
16	顺-4-庚烯醛	0.04		<0.1		<0.1		饼干味、奶油味	奶香
17	庚醛	0.26	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	脂肪香、甜杏坚果香	腥香
18	3-甲硫基丙醛	0.06			<0.1			土豆味	果香
19	(E)-2-庚烯醛	2.4		<0.1				肥皂味、脂肪香、杏仁味	腥香
20	2-庚烯醛	0.04	<0.1	<0.1	<0.1	0.13	0.11	青草香	腥香
21	5-甲基糠醛	1.11	<0.1		<0.1		<0.1	杏仁味、焦糖味	焙烤香
22	2-癸烯醛	0.0044		<0.1			<0.1	脂肪香	腥香
23	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.057	<0.1	<0.1		<0.1	<0.1	脂肪香、青香、果香	腥香
24	正辛醛	0.17	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	柑橘味、脂肪香	果香
25	苯乙醛	0.0017	1.16	0.56	0.52	0.97		巧克力和可可味	焦糖香
26	反-4-癸烯醛	0.025					<0.1	柑橘味、脂肪味	果香
27	反-2-辛烯醛	0.0027	<0.1	<0.1	<0.1	0.13	0.34	脂肪味	腥香
28	壬醛	0.0031	0.70	0.10	0.32	0.37	<0.1	生土豆、油腻坚果味	腥香
29	2-壬烯醛	0.1					<0.1	木香味	木香
30	(Z)-2-壬烯醛	0.000022				3.56		花香、脂肪香、黄瓜香	花香
31	反-2-壬醛	0.00009	1.00					黄瓜香、脂肪香、草香	腥香
32	2-癸烯醛	0.0022	<0.1					脂肪香	腥香
33	2-十二烯醛	0.0073					<0.1	果香	果香
34	2,4-癸二烯醛	0.003		<0.1	0.14	<0.1	0.96	鸡肉香味、坚果肉味	腥香
35	反-2-十一烯醛	0.01					<0.1	肥皂味、脂肪香、草香	腥香
36	一氯甲烷	21	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	甜香味	甜香
37	2-辛烯	2		<0.1		<0.1		-	-
38	正丁烯	0.83				<0.1		-	-
39	2,4-辛二烯	12000	<0.1	<0.1		<0.1	<0.1	-	-
40	癸炔	4000					<0.1	-	-
41	石竹烯	11					<0.1	果香	果香
42	α -石竹烯	0.16					<0.1	木香味	木香
43	甲酸甲酯	325			<0.1			芳香	花香
44	乳酸乙酯	0.1				<0.1		果香	果香
45	环己酮	5.27				<0.1		泥土香	腥香
46	5-甲基-2-己酮	0.0099				<0.1		-	-
47	1-辛烯-3-酮	0.00003				3.92		蘑菇泥土味	腥香
48	1-庚烯-3-酮	0.00008		1.10				金属味	异香
49	2-丁基呋喃	5	<0.1					-	-
50	2-乙基呋喃	1000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	焦香味	焦糖香
51	2-戊基呋喃	0.019	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	泥土味、豆类蔬菜味	腥香

注: 所有阈值数据均来自文献[30]。

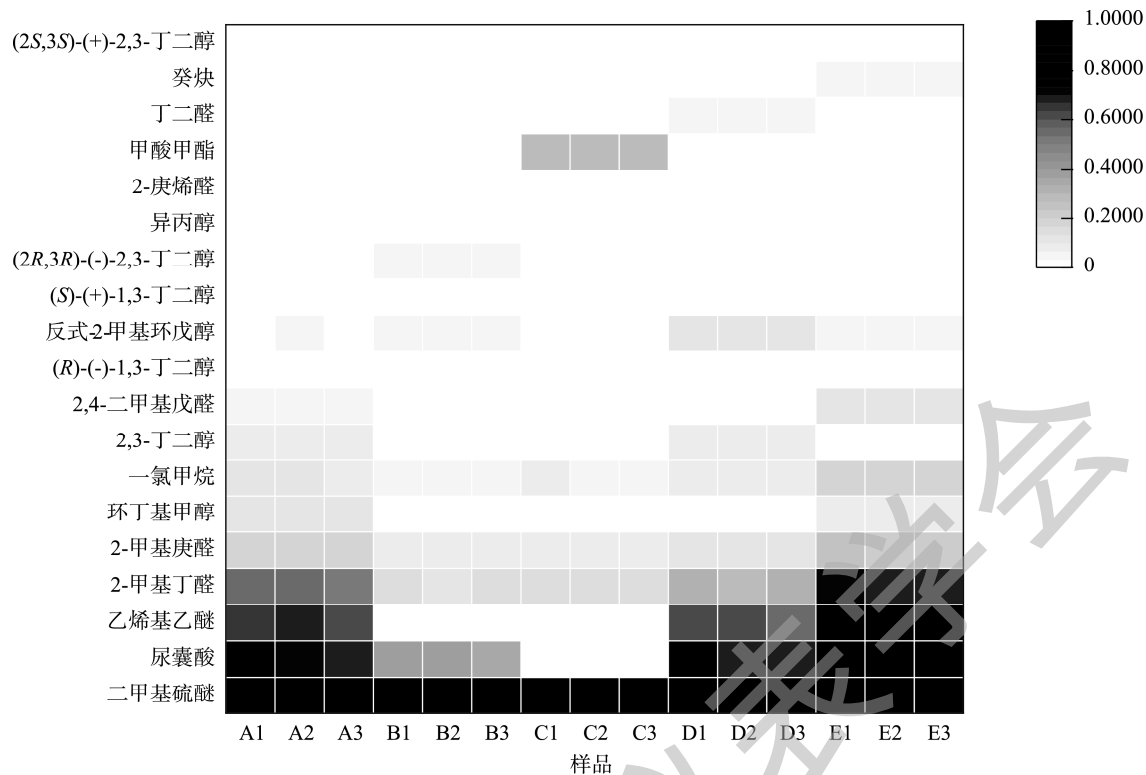


图 2 红油辣椒差异性分析
Fig.2 Correlation analysis of red oil chili

3 结 论

本研究采用电子鼻、GC-MS 结合 OPLS-DA 和 ROAV 等分析方法探究不同品种的植物油对红油辣椒挥发性物质的影响。电子鼻检测结果分析表明不同品种的植物油制备的红油辣椒其整体气味轮廓存在明显差异。GC-MS 检测结果表明 5 种植物油制备的红油辣椒共检测到 101 种挥发性物质, 其中醇类 29 种、醛类 30 种、烃类 12 种、硫醚类 3 种、酯类 6 种、酸类 2 种以及其他化合物 19 种; 醇类、醛类、硫醚类是红油辣椒的主要挥发性物质。ROAV 分析表明: 二甲基硫醚、1-辛烯-3-酮; (Z)-2-壬烯醛、苯乙醛、1-庚烯-3-酮、反-2-壬醛是红油辣椒的关键性挥发物质。不同品种植物油制备的红油辣椒的主要挥发性物质存在差异, 未精炼的菜籽油制备的红油辣椒具有更多的独有且含量较高的挥发性物质, 本研究结果可为红油辣椒品质的提升提供参考。

参考文献

- [1] 何小龙, 周晓燕, 李辉, 等. 辣椒油制作过程中的品质变化研究[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(11): 91-93.
HE XL, ZHOU XY, LI H, et al. Study on quality changes during the production of chili oil [J]. Food Res Dev, 2014, 35(11): 91-93.
- [2] EDGAR U, JOSÉ MDV, JAIME O. Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annum* L.) oleoresin [J]. J Food Eng, 2004. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2003.12.003
- [3] SGHAIER LS, VIAL J, SASSIAT P, et al. Analysis of target volatile

compounds related to fishy off-flavor in heated rapeseed oil: A comparative study of different headspace techniques [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2016. DOI: 10.1002/ejlt.201500088

- [4] 王丹, 王永瑞, 魏哲文, 等. 顶空固相微萃取结合 GC-MS 对大豆油香气成分分析[J]. 农产品加工, 2020, (1): 53-55.
WANG D, WANG YR, WEI ZW, et al. Analysis of soybean oil aroma components using headspace solid phase microextraction combined with GC-MS [J]. Agric Prod Process, 2020, (1): 53-55.
- [5] 黄宇杏, 方炜聪, 徐纯伟, 等. GC-MS-O 结合 OAV 鉴定花生油特征香气成分[J]. 现代食品科技, 2023, 39(4): 278-288.
HUANG YX, FANG WC, XU CW, et al. Identification of characteristic aroma components of peanut oil by GC-MS-O combined with OAV [J]. Mod Food Sci Technol, 2023, 39(4): 278-288.
- [6] 程霜, 崔庆新, 冯泽静. 玉米胚芽油的超临界 CO₂ 萃取[J]. 中国粮油学报, 2000, (6): 29-33.
CHENG S, CUI QX, FENG ZJ. Supercritical CO₂ extraction of corn germ oil [J]. J Chin Cereal Oil Ass, 2000, (6): 29-33.
- [7] 易宇文, 何莲, 邓静, 等. 基于电子鼻和气质联用识别不同工艺的俄色茶[J/OL]. 食品工业科技: 1-15. [2023-06-04]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022100266
YI YW, HE L, DENG J, et al. Identification of Russian tea from different processes based on electronic nose and gas chromatography [J/OL]. Food Ind Sci Technol: 1-15. [2023-06-04]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022100266
- [8] 易宇文, 胡金祥, 杨进军, 等. 基于电子鼻和气质联用分析郫县豆瓣对鱼香调味汁的风味贡献[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(7): 276-283.
YI YW, HU JX, YANG JJ, et al. Analysis of the flavor contribution of Pixian bean paste to yuxiang seasoning based on electronic nose and gas chromatography [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(7): 276-283.
- [9] 吴苏喜, 黄艳慧, 吴优, 等. 不同热处理压榨油茶籽油的風味差异研究[J].

- 中国油脂, 2020, 45(11): 14–20.
- WU SX, HUANG YH, WU Y, *et al.* Study on the flavor differences of tea seed oil pressed by different heat treatment [J]. *China Oils Fats*, 2020, 45(11): 14–20.
- [10] 袁桃静, 赵笑颖, 庞一扬, 等. 基于电子鼻、HS-GC-IMS 和 HS-SPME-GC-MS 对 5 种食用植物油挥发性风味成分分析[J]. 中国油脂, 2020, 45(9): 102–111.
- YUAN TJ, ZHAO XY, PANG YY, *et al.* Analysis of volatile flavor components of 5 kinds of edible vegetable oil based on electronic nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. *China Oils Fats*, 2020, 45(9): 102–111.
- [11] CHUNG IM, KIM JK, HAN JG, *et al.* Potential geo-discriminative tools to trace the origins of the dried slices of shiitake (*Lentinula edodes*) using stable isotope ratios and OPLS-DA [J]. *Food Chem*, 2019, 295: 505–513.
- [12] 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, WANG J, XU H, *et al.* The impact of oil temperature on the quality of chili oil [J]. *China Cond*, 2022, 47(1): 124–127, 132.
- [13] 高杰, 润子木, 马蕊, 等. 消费者感官评价对酸奶品质提升的导向研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(21): 6855–6861.
- GAO J, RUN Z M, MA R, *et al.* Study on the guidance of consumer sensory evaluation on improving the quality of yogurt [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13 (21): 6855–6861.
- [14] 岳丹华, 谢媛媛, 朱雅情, 等. 预处理工艺条件对冻干白萝卜脆片品质的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(19): 115–123.
- YUE DH, XIE YY, ZHU YQ, *et al.* Effects of pretreatment process conditions on the quality of freeze-dried white radish crisps [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(19): 115–123.
- [15] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法[J]. 食品科学, 2008, 34(7): 370–374.
- LIU DY, ZHOU GH, XU XL. A new method for determining key flavor compounds in food: “ROAV” method [J]. *Food Sci*, 2008, 34 (7): 370–374.
- [16] 苟小刚, 杨行, 张明, 等. 驴乳酸奶冷藏期间挥发性风味物质成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(2): 585–592.
- GOU XG, YANG X, ZHANG M, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds in donkey milk yogurt during refrigeration [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(2): 585–592.
- [17] YUN J, CUI CH, ZHANG SH, *et al.* Use of headspace GC/MS combined with chemometric analysis to identify the geographic origins of black tea [J]. *Food Chem*, 2021, 360: 130033.
- [18] GREENBERG MJ. Characterization of poultry by-product meal flavor volatiles [J]. *J Agric Food Chem*, 1981, 29(4): 831–834.
- [19] 张艳荣, 吕呈蔚, 刘通, 等. 不同干燥方式对姬松茸挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2016, 37(10): 116–121.
- ZHANG YR, LV CW, LIU T, *et al.* Analysis of volatile flavor components of *Tricholoma matsutake* with different drying methods [J]. *Food Sci*, 2016, 37(10): 116–121.
- [20] 赵勇, 蒋东丰, 朱克卫, 等. 不同产地进口三文鱼挥发风味物质组成特征研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(3): 734–744.
- ZHAO Y, JIANG DF, ZHU KW, *et al.* Study on the composition characteristics of volatile flavor substances of imported salmon from different places [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(3): 734–744.
- [21] 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 DS, ZHENG GQ, SUN J, *et al.* Analysis of flavor substances in chili oil by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2017, 33(6): 276–284.
- [22] 李欢康, 杨佳玮, 刘文玉, 等. 不同工艺核桃油挥发性物质比对及关键香气成分表征[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 185–192.
- LI HK, YANG JW, LIU WY, *et al.* Comparison of volatile substances in walnut oil with different processes and characterization of key aroma components [J]. *Food Sci*, 2021, 42(16): 185–192.
- [23] GARRUTI D, PINTO NOF, ALVES VCC, *et al.* Volatile profile and sensory quality of new varieties of *Capsicum chinense* pepper [J]. *Food Sci Technol*, 2013, 33: 102–108.
- [24] 丁筑红, 王知松, 郑文字, 等. 不同包装条件干辣椒风味化合物的主成分分析[J]. 中国食品学报, 2014, 14(1): 285–292.
- DING ZH, WANG ZS, ZHENG WY, *et al.* Principal component analysis of flavor compounds in dried chili under different packaging conditions [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2014, 14(1): 285–292.
- [25] CARERI M, MANGIA A, BARBIERI G, *et al.* Sensory property relationships to chemical data of italian-type dry-cured ham [J]. *J Food Sci*, 1993. DOI: 10.1111/j.1365-2621.1993.tb06090.x
- [26] COUNET C, CALLEMIEN D, OUWERX C, *et al.* Use of gas chromatography-olfactometry to identify key odorant compounds in dark chocolate. Comparison of samples before and after conching [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(8): 2385–2391.
- [27] 王永晓, 詹萍, 田洪磊, 等. 基于 GC-MS 结合化学计量学方法探究特征清香味辣椒粉的香气特点[J]. 食品科学, 2019, 40(8): 162–168.
- WANG YX, ZHAN P, TIAN HL, *et al.* Aroma characteristics of distinctive fragrant chili powder explored by GC-MS combined with chemometrics [J]. *Food Sci*, 2019, 40(8): 162–168.
- [28] 王永晓, 詹萍, 田洪磊, 等. 基于 GC-MS 结合化学计量学方法探究特征清香味辣椒粉的香气特点[J]. 食品科学, 2019, 40(8): 162–168.
- WANG YX, ZHAN P, TIAN HL, *et al.* Exploring the aroma characteristics of characteristic fragrant chili powder based on GC-MS combined with chemometrics [J]. *Food Sci*, 2019, 40(8): 162–168
- [29] 杨芳, 邓凤琳, 袁海彬, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱结合多元统计方法研究辣椒产地对辣椒油理化性质和风味成分的影响[J]. 核农学报, 2023, 37(7): 1393–1402.
- YANG F, DENG FL, YUAN HB, *et al.* Effects of chili origin on physicochemical properties and flavor components of chili oil studied by GC-IMS combined with multivariate statistical analysis [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2023, 37(7): 1393–1402.
- [30] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- VAN GEMERT, L R. Compilation of odor threshold values for compounds [M]. Beijing: Science Press, 2018.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介

薛东, 硕士, 副教授, 主要研究方向为大数据建模。

E-mail: 21376894@qq.com

易宇文, 硕士, 研究员, 主要研究方向为传统调味品工业化。

E-mail: 147684620@qq.com