

花椒调味品中麻味物质的变化研究

田卫环,胡永帅,雷瑞萍

(郑州雪麦龙食品香料有限公司,河南郑州 451150)

摘要:目的:研究花椒油调味品中花椒麻味物质的变化,为花椒调味品的工业化生产做基础研究。方法:将含花椒油树脂的复合调味油制成颗粒粉状,并用高效液相色谱法(HPLC)测定不同存放条件下,其中麻味物质的含量变化。结果:颗粒粉存放3个月后花椒麻味物质的损失量小于8%。结论:机械挤压法制得的花椒调味颗粒应用到市场是可行的。

关键词:花椒麻味物质,高效液相色谱法,花椒调味品,花椒油树脂

Study on the change of numb-taste components in zanthoxylum-oil-containing spices

TIAN Wei-huan, HU Yong-shuai, LEI Rui-ping

(Zhengzhou Xomolon Food Flavor Co., Ltd., Zhengzhou 451150, China)

Abstract: Objective: To lay the groundwork for the industrial production of zanthoxylum-oil-containing spices. Methods: The change of numb-taste components in zanthoxylum-oil-containing spices stored at different conditions was researched with high performance liquid chromatography (HPLC) methods. Results: The contents of numb-taste components just lost less than 8% within three months. Conclusion: It was feasible that zanthoxylum-oil-containing spices made with mechanical extrusion method was applied to the market.

Key words: numb-taste components; high performance liquid chromatography (HPLC); zanthoxylum-oil-containing spices; prickly ash oil

中图分类号: TS225.3

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2013)18-0298-04

花椒是人们常用的食品调味料,既有食用价值又有重要的药用价值^[1-2]。花椒主要含有挥发油、生物碱、酰胺类等化学成分,其中酰胺类物质决定了花椒麻味的强弱,它的含量是花椒重要的品质特征之一。有关花椒的研究有很多,主要是针对花椒的风味成分^[3-4]和功能作用的分析^[5-6],其中不少学者对花椒麻味物质进行了研究。付陈梅^[7]对花椒粉状、油状及含花椒物中花椒麻味物质的提取、纯化及检测进行了较系统的研究。余晓琴等^[8]以重庆江津不同采收时期的青花椒为研究对象,发现其麻味物质含量变化为10.25~13.65mg/g。花椒油脂的提取方法主要有水蒸汽蒸馏法、溶剂浸提法及超临界CO₂萃取法^[9-11]等。超临界CO₂萃取技术是一种新兴的、安全的、高效的提取技术,可得到优质的花椒油树脂,其中花椒麻味物质的含量达到了200mg/g以上,且香气浓郁。

由于油脂自身不溶于水,含有不饱和和脂肪酸等特点,易受水分、空气、日照、高温等因素影响而发生氧化反应,其中一些呈味物质也不同程度地分解或破坏,降低了油脂的品质从而制约了其在食品工业中的应用。如果将油脂包埋,即微胶囊化,则能克服其特性局限,较大的保留了其风味物质,而且改善其

水溶性和乳化分散性,方便储存和运输,具有广泛的应用前景。花椒油树脂微胶囊化的方法有冷冻干燥法、喷雾干燥法和研磨法等。本实验采用机械挤压的方法制作花椒油树脂及其复配油颗粒粉,然后对不同存放条件下麻味物质的变化做研究,以期为实际生产提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

花椒油、五香油、可自封铝箔袋 郑州雪麦龙食品香料有限公司;花椒麻味物质对照品 西南大学食品科学学院;甲醇(色谱纯) 天津市四友精细化学品有限公司;娃哈哈纯净水 杭州娃哈哈厂。

JY502T型电子天平 上海衡平仪器仪表厂; DZKW-4型电子恒温水浴锅 北京中兴伟业仪器有限公司; LC-20A型岛津液相色谱仪 日本岛津; ZLB-80型旋转制粒机 张家港市荣华机械制造有限公司; 101-1A型电热恒温干燥箱 沪南电炉烘箱厂。

1.2 实验方法

1.2.1 调味油的调配 五香油由花椒油树脂、茴香精油、肉桂精油、生姜精油、八角精油等多种香辛料调配而成,香气浓郁,口感良好。花椒油主要由花椒精油调配而成,具有花椒特有的香气,又掩盖了花椒的苦味。

1.2.2 样品的前处理 称取一定量混匀的油脂样品约0.1g(颗粒状油脂先粉碎再称取约1g,精确到

收稿日期:2013-06-17

作者简介:田卫环(1987-),女,硕士,主要从事植物蛋白及食品香精香料方面的研究。

0.0001g)于150mL具塞三角瓶中,加入约40mL甲醇,于40~50℃水浴中充分摇动30min,然后将其转入250mL容量瓶中,甲醇定容,摇匀后过0.45μm有机滤膜,进行色谱分析。

1.2.3 标准曲线的绘制 采用HPLC法测定样品中麻味物质的含量^[12]。色谱条件为:色谱柱Inertsil ODS-SP(4.6mm×250mm,5μm)反相色谱柱,柱温箱温度35℃,检测波长254nm,总流速0.8mL/min,进样20μL。流动相梯度洗脱:0~15min为甲醇:水由50:50渐变为70:30;15~25min甲醇:水=70:30;25~26min甲醇:水从70:30渐变为50:50。

精密吸取花椒麻味物质对照品贮备液(55μg/mL),用甲醇配制成浓度为0、0.55、1.10、1.375、1.65、5.5μg/mL的花椒麻味物质对照液。以花椒麻味物质对照液质量浓度(单位为μg/mL)为横坐标,峰面积为纵坐标作标准曲线图。

1.2.4 颗粒调味品工艺 将调配陈化好的五香油和花椒油分别制成颗粒。五香油颗粒中五香油比例为6.3%,花椒油颗粒中花椒油比例为5.5%。辅料:食盐、白砂糖、莲花味精、玉米淀粉、麦芽糊精、I+G、吐温20和水。辅料充分混合,经粉碎机粉碎后加入精油,充分混合倒入制粒机中制粒,然后将颗粒放入恒温干燥器中65℃烘30min,烘干后的颗粒过40目筛,取筛上物。

1.2.5 颗粒存放条件的研究 将制好的颗粒分组,一组于培养皿中敞口放置,另一组装入铝箔袋中封口放置,装好之后均放入20℃恒温箱中,分别测定0周、2周、1个月和3个月后样品中麻味物质的变化,每组做3个平行,求平均值,结果按麻味物质的含量为纵坐标,时间为横坐标作图。

1.2.6 花椒麻味物质的测定 在与对照品相同色谱条件下测定待测样品花椒麻味物质的浓度*c*(μg/mL),则花椒麻味物质的含量*M*(mg/g)按式(1)计算。

$$M = \frac{c \times V}{m \times 1000} \quad \text{式(1)}$$

式中:*c*—待测液中花椒麻味物质浓度(μg/mL);*V*—待测液的定容体积(mL);*m*—样品质量(g)。

1.2.7 颗粒感官评定方法 对所制颗粒的色泽、香气和滋味进行评价^[13]。

1.2.8 保湿性实验 用甘油和水的混合液控制密闭的干燥器中相对湿度为75%,称取花椒油颗粒粉约2g(精确到0.0001g)放入已干燥恒重的称量瓶中,然后置于相对湿度为75%的干燥器中,每隔1d取样称重,计算吸湿百分率,计算式为:

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中:*w*—样品的吸湿百分率(%);*m*₂—样品吸湿后的重量(g);*m*₁—样品吸湿前的重量(g)。

2 结果与分析

2.1 花椒麻味物质标准曲线

花椒麻味物质对照品HPLC色谱图见图1,花椒麻味物质在该色谱条件下的洗脱时间为25.666min,花椒麻味物质含量与峰面积关系标准曲线见图2,回

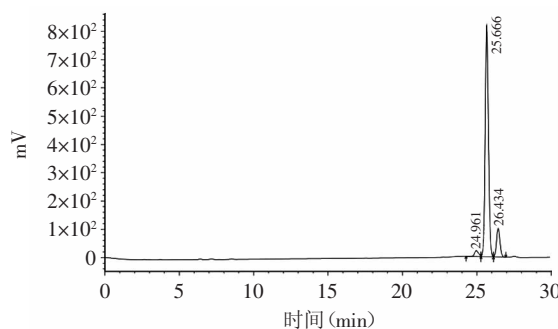


图1 花椒麻味物质对照品HPLC色谱图

Fig.1 HPLC chromatography of numbertaste components standard sample

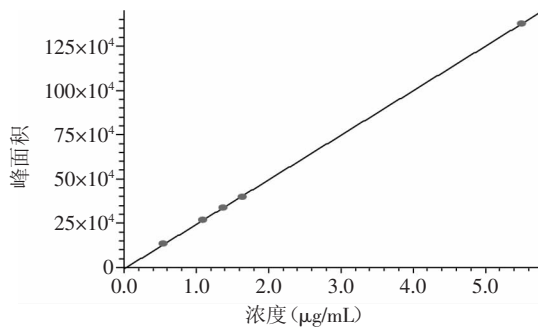


图2 花椒麻味物质标准曲线

Fig.2 The standard curve of numbertaste components

归方程为 $Y=251461X-8167.33, R=0.9999$ 。

2.2 精油中麻味物质的测定

花椒中酰胺类物质的测定方法有高效液相色谱(HPLC)法^[8]、薄层层析法、气质联用检测法^[10、14]、近红外光谱法^[15]及紫外分光光度法^[16]等。

采用HPLC的方法测定花椒油和五香油中花椒麻味物质含量(见图3和图4)。得出花椒油中麻味物质的峰面积*A*=15472973,含量为108.0mg/g;五香油中麻味物质的峰面积*A*=8432714,含量为27.8mg/g。

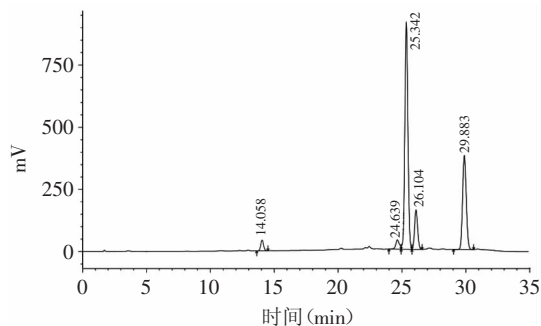


图3 花椒油中花椒麻味物质HPLC分析图谱

Fig.3 HPLC chromatography of numbertaste components in zanthoxylum oil

2.3 制成颗粒后麻味物质的变化

颗粒中麻味物质的变化见图5、图6。从图5中可以看出,随着存放时间的延长,花椒油颗粒粉中麻味物质含量略有降低。0周时麻味物质含量为5.91mg/g,敞口存放3个月后,麻味物质含量为5.47mg/g,下降了

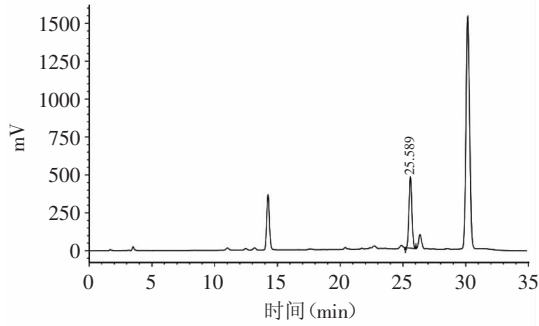


图4 五香油中花椒麻味物质HPLC分析图谱

Fig.4 HPLC chromatography of numb-taste components in wu-xiang oil

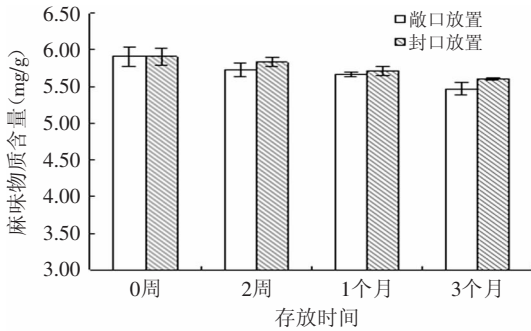


图5 存放条件对花椒油颗粒粉中麻味物质的影响

Fig.5 Effect of storage conditions on numb-taste components in zanthoxylum-oil spices

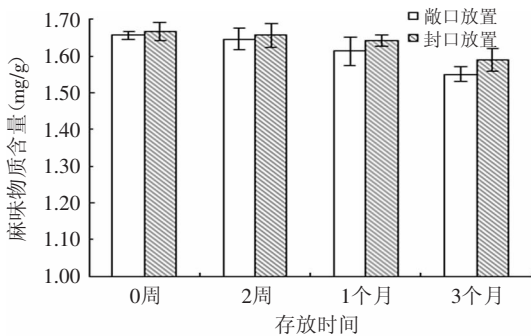


图6 存放条件对五香油颗粒粉中麻味物质的影响

Fig.6 Effect of storage conditions on numb-taste components in wuxiang-oil spices

7.45%，而封口放置3个月后，麻味物质的含量仅降低了5.25%。

图6中五香油颗粒粉0周时麻味物质的含量为1.67mg/g，敞口存放3个月后，麻味物质的含量降到1.55mg/g，下降了7.19%，而封口放置仅下降了4.79%。说明含花椒油调味品制成颗粒后不但食用添加量易于控制，还有利于其中风味成分的保留。

2.4 颗粒感官评价结果

花椒调味品的感官评价结果见表1。两种调味颗粒鲜香味柔和，又具有花椒的特有风味，是良好的花椒调味品。

2.5 吸湿性实验

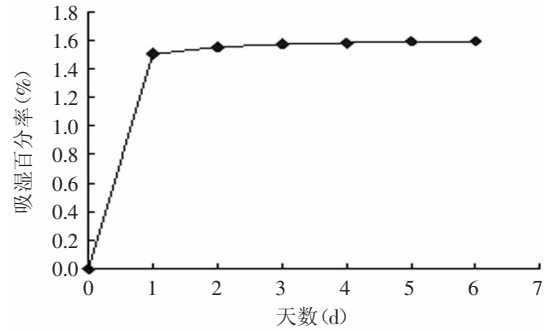


图7 花椒油颗粒粉的吸湿性测试结果

Fig.7 Results of hygroscopicity test of zanthoxylum-oil spices

由图7可知，花椒油颗粒粉在放置1d后吸湿率明显上升，达到1.5%，放置2d后基本达到平衡。待放到6d后吸湿百分率达到较低水平1.6%。这可能是靠机械挤压而成的颗粒粉，表面结构比较紧密，不易吸收水分。这样有利于颗粒粉的保存，延长保质期。

3 结论

采用机械挤压的方法制作花椒油树脂及复配油颗粒，既避免了喷雾干燥法的高温过程，又比低温干燥法节省了大量的成本。得到的颗粒风味良好，不易吸湿，敞口或封口存放3个月，损失小于8%。说明机械挤压法制得的花椒调味颗粒应用到市场是可行的。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 130.
- [2] 郑瑾, 张丽娟. 花椒药用研究进展[J]. 辽宁中医药大学学报, 2008, 10(11): 69-71.
- [3] 刘雄, 阚建全, 陈宗道, 等. 花椒风味成分的提取[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(12): 62-66.
- [4] 邱琴等. 花椒挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 中药材, 2002, 25(5): 327-328.
- [5] 吴素蕊, 阚建全, 刘春芳. 花椒的活性成分与应用研究[J]. 中国食品添加剂, 2004(2): 75-78.
- [6] 佟如新, 王普民, 王淑春, 等. 青花椒中活性成分香柑内酯的止血作用实验研究[J]. 中国中医药信息杂志, 1998, 5(11): 14-16.
- [7] 付陈梅. 花椒麻味物质的检测方法研究[D]. 重庆: 西南农业大学, 2004.
- [8] 余晓琴, 吴素蕊, 阚建全, 等. 重庆江津青花椒不同采收时

表1 花椒调味品的感官评价

Table 1 The sensory evaluation of Zanthoxylum-oil-containing spices

类别	色泽	香气	滋味
花椒油树脂颗粒	浅黄色	花椒香气浓郁, 咸鲜味协调	麻味适中, 口感良好
五香油颗粒	微黄色	五香味协调浓郁	花椒麻味与其它精油柔和协调, 口感良好

(下转第305页)

基清除能力测定的结果是一致的,这可能是因为硒元素本身具有一定的抗氧化性,其次硒元素在植物体内能通过结合谷胱甘肽过氧化物酶提高植物的抗氧化活性;图6中验证组不同溶解性提取物DPPH自由基清除能力的实验结果与图5保持一致,且优化组与验证组没有显著性差异,因此考虑成本的条件下选用验证组A₃B₃C₂D₂为最佳发芽富硒工艺条件。

3 结论

通过对小麦发芽富集硒元素实验条件的优化研究,确定了小麦最大耐硒浓度为80 $\mu\text{g}/\text{mL}$;小麦富硒发芽的最优条件,即硒浓度为40 $\mu\text{g}/\text{mL}$;富硒方式是硒溶液浸泡6h,并在发芽10h时喷淋,后期补充清水;发芽温度为20 $^{\circ}\text{C}$;发芽时间为2d。

通过对小麦主要营养成分的测定发现:与对照组相比经过富硒发芽的小麦硒含量和有机硒含量显著提高,由于硒元素以硒代氨基酸的形式参与蛋白质合成导致小麦蛋白质含量略有提高,验证组和优化组之间差异性不显著;而小麦硒水平的提高减少了游离氨基酸的存在,导致小麦蛋白质含量显著增加,而淀粉含量并没有显著性的降低。说明以小麦为载体选用本实验优化富硒发芽工艺提高小麦硒水平是可行的,这对于各种富硒小麦芽产品的开发和研究是具有明显指导意义的,然而硒的富集对小麦体内酶体系,尤其是影响小麦品种的淀粉酶体系的影响需要进一步的研究。

抗氧化实验的结果显示,优化组和验证组小麦各提取部位的清除DPPH自由基能力都有显著性提高,说明施硒可增强小麦组织内GSH-Px活性,从而肯定了硒在植物体内也具有抗氧化作用。小麦各提取物抗氧化能力依次为:碱溶蛋白提取物>水溶蛋白提取物>醇溶蛋白提取物,然而富硒小麦中蛋白提取物中硒的化学结构,硒对淀粉、脂肪等部位的作用目前来说都还是不明确的,这就需要进一步的研究来确定在富硒小麦各提取物中硒的含量与结构。

参考文献

- [1] 张卓,赵萍,王雅,等.富硒花生中硒的主要赋存形态及其抗氧化性[J].食品与发酵工业,2011,37(4):87-91.
- [2] 王少为.人体必需微量元素-硒[J].广东微量元素科学,1999(6):50-51.
- [3] 顾公望,孙燕.硒抗癌机理研究进展[J].中国肿瘤临床,

1994,21(2):139.

- [4] Rotruck J T, Pope A L, Ganther H E, et al. Selenium biochemical role as a component of glutathione peroxidase[J]. Science, 1973, 179: 588-590.
- [5] 单金缓,王秀梅.中草药中硒的生物功能及测定方法研究进展[J].中草药,2003,34(30):280-282.
- [6] 胡秋辉,朱建春.生物地球化学和食物链中的硒[J].农村生态环境,2000,16(4):54-57.
- [7] 张驰,刘信平,周大寨,等.绿豆芽对硒的富集及耐受能力研究[J].北方园艺,2005(2):46-47.
- [8] Gupta UC. Selenium in soils and crops, its deficiencies in livestock and humans: implications for management[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2000(31): 1791-1807.
- [9] 郑建仙,李璇.硒的天然有机化及在谷物食品中的应用研究[J].粮食与饲料工,1997(8):30-32.
- [10] 朱明军,梁世中,陈峰,等.富硒小球藻食品开发[J].郑州粮食学院学报,1999,20(3):77-80.
- [11] 谭力红.在食品中硒的测定方法的综述[J].广东化工,2003(3):38-40.
- [12] 王海红,宋家永,朱喜霞,等.硒对小麦生理功能的影响之研究进展[J].中国农学通报,2007,23(9):335-338.
- [13] Van Amsterdam, Roveri F T, Maiorino A, et al. A dihydropyridine calcium antagonist with antioxidant activity[J]. Free Radical Biology and Medicine, 1992, 12: 183-187.
- [14] 薛泰麟,侯少范.硒在高等植物体内的抗氧化作用[J].科学通报,1993,38(3):274-279.
- [15] 李合生.现代植物生理学[M].北京:高等教育出版社,2006:79-80.
- [16] 唐任寰,石进元,刘元方,等.硒对梨形四膜虫细胞生长和分裂的毒害作用[J].北京大学学报:自然版,1985(1):58-63.
- [17] 管郭仪.啤酒工业手册[M].上册.北京:轻工业出版社,1982.
- [18] 何国庆,朱辉,郑晓东,等.硒处理对麦芽及啤酒硒含量的影响[J].浙江农业大学学报,1995,21(30):266-270.
- [19] 程晶晶,周春菊,李蓉,等.不同温度型小麦幼苗的抗锈性及其生理特性分析[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2009,37(2):112-116.
- [20] 耿建梅,秦俊豪,张小亮,等.不同早稻品种对喷硒的响应[J].中国土壤与肥料,2011(4):45-49.
- [21] L H Foster, S Sumar. Selenium in health and disease: a review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1997, 37(3):211-228.

(上接第300页)

- 期的品质变化[J].食品与发酵工业,2009(11):164-167.
- [9] 孙国锋,李凤飞,杨文江,等.花椒有效成分的CO₂超临界萃取工艺[J].食品与生物技术学报,2011,30(6):899-904.
- [10] 莫彬彬,连宾,万固存,等.超临界CO₂分步萃取花椒香气和麻味物质的初步研究[J].食品科学,2009(8):201-203.
- [11] 何军,郭红祥.超临界二氧化碳萃取花椒挥发油研究[J].西北农业大学学报,1999(5):66-70.
- [12] DB/T 50321-2009花椒麻味物质的检测方法—高效液相色谱法[S].重庆:重庆市质量技术监督局,2009.

- [13] SB/T 10371-2003.鸡精调味料[S].北京:中华人民共和国国家和改革委员会,2004.
- [14] 杨潇,芮光伟,钟智超,等.9种花椒超临界CO₂萃取物中化学成分的GC/MS/AMDI分析[J].食品与发酵工业,2011(3):158-162.
- [15] 祝诗平,王刚,杨飞,等.基于近红外光谱的麻椒麻味物质快速检测方法[J].红外与毫米波学报,2008(2):129-132.
- [16] 付陈梅,阚建全,刘雄,等.紫外分光光度法测花椒油中酰胺类物质含量[J].中国食品添加剂,2003(6):100-102.