

自然发酵剁椒的可挥发性物质分析

罗凤莲^{1,2,3}, 夏延斌^{1,2,3*}, 欧阳建勋⁴

(1.湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南长沙410128; 2.国家蔬菜加工技术研发分中心, 湖南长沙410128; 3.食品科学与生物技术湖南省重点实验室, 湖南长沙410128; 4.湖南省粮食局, 湖南长沙410008)

摘要: 采用固相微萃取-气质联用法(SPME-GC-MS)对自然发酵剁辣椒的挥发性成分进行分析。结果表明: 从3种剁辣椒(食盐添加比率为10%的朝天椒、食盐添加比率为8%的朝天椒、食盐添加比率为10%的线椒, 分别记为剁椒A、剁椒B、剁椒C)中共检测出了93种成分, 其中24种为3种剁辣椒共有; 剁椒A、剁椒B、剁椒C中的挥发性物质分别为74、53、36种; 剁椒A中的主要香气成分是烯烃类、酯类、醛类, 剁椒C中的主要香气成分是醇类、烯烃类、酮类、酯类; 剁辣椒中挥发性成分的化合物数量、相对含量与辣椒品种有关; 同一原料不同食盐添加比率制作的剁辣椒, 其挥发性成分的化合物数量与相对含量也不尽相同。

关键词: 剁辣椒; 挥发性成分; 食盐添加比率; 固相微萃取-气质联用法

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2014)01-0101-07

Analysis of volatile compounds in chopped chilli at natural fermentation process

LUO Feng-lian^{1,2,3}, XIA Yan-bin^{1,2,3*}, OUYANG Jian-xun⁴

(1.College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. National R & D Center for Vegetable Processing, Changsha 410128, China; 3.Hunan Provincial Key Laboratory of Food Science and Biotechnology, Changsha 410128, China; 4.Grain Bureau of Hunan Province, Changsha 410008, China)

Abstract: The volatile compounds in chopped chilli at natural fermentation process were analyzed by solid phase micro-extraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) approach. A total of 93 volatile compounds were detected in 3 kinds of chopped chilli, they were 10% NaCl chopped Chaotian chilli, 8% NaCl chopped Chaotian chilli and 10% NaCl chopped line chilli, which were assigned the name chopped chilli A, B and C respectively in the follows. Chopped chilli A, B and C contained 74, 53 and 36 volatile compounds respectively, and 24 volatile compounds out of them were the same. Olefines, esters, and aldehydes were the main aroma compounds in chopped chilli A, while alcohols, olefins, ketones and esters were the main aroma compounds in chopped chilli C. The number and relative content of volatile compounds were related to chilli varieties, while the number and relative content of volatile compounds in the same chilli variety was different from NaCl content.

Key words: chopped chilli; volatile compounds; salt content; SPME-GC-MS

固相微萃取法(SPME)集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 是一种较为理想的样品预处理技

术^[1-3]。对挥发性风味物质进行分离鉴定时应用最广泛的是气相色谱-质谱联用法(GC-MS)。GC-MS

收稿日期: 2013-07-20

基金项目: 农业部“948”专项经费资助项目(2003T18)

作者简介: 罗凤莲(1973—), 女, 湖南邵阳人, 博士研究生, 主要从事食品分析与营养研究, 1351600014@qq.com; *通信作者, xy520523@aliyun.com

可实现多组分混合物的定性、定量分析,在风味研究中表现出独特的优势^[4]。利用气-质连用顶空分析法, V. R. Saskia等^[5]研究了土耳其干红辣椒风味物质; M. M. Mazidaa等^[6]研究了青辣椒成熟过程中的风味物质。B. J. Stanislau等^[7]选用5种萃取纤维头萃取辣椒中的风味成分结果表明, DVB/CAR/PDS-50/30 μm 纤维头萃取的风味成分最多。A. Luning Pieterneel等^[8], K. Nandor等^[9], G. Arthur等^[10]亦采用GC-MS方法对辣椒中的风味成分进行了测定。此外,熊学斌等^[11-12]、杨咏鹃等^[13]对干辣椒中的挥发性香味物质进行了研究;周晓媛等^[3]对传统发酵辣椒挥发性成分进行了分离鉴定。笔者采用SPME-GC-MS,以购买于市场的红线椒为对照,分析用湖南郴州临武朝天椒红辣椒制作的剁辣椒的挥发性物质成分,探索辣椒发酵过程中香气物质的形成与变化,探索辣椒风味与原料品种、微生物发酵控制等之间的关系,旨在为发酵辣椒的生产工艺优化和风味调控提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

朝天椒又称大冲辣椒,来自湖南省郴州市临武县金江镇大冲乡,水分含量71%。红线椒购买于湖南农业大学东之源超市,水分含量86%。

1.2 主要仪器及气相色谱条件和质谱分析条件

主要仪器:50/30 μm DVB/CARon PDMS 萃取头(上海安谱科学仪器有限公司产品);GCMS-QP2010 气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司产品);GL.3250 磁力搅拌器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司产品)。

气相色谱条件:DB-5MS 毛细管柱(30.0 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);程序升温,40 $^{\circ}\text{C}$ 初温保持3 min后以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至150 $^{\circ}\text{C}$,再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至250 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min,再以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至270 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min;进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$;不分流;载气(He)流量为1.0 mL/min。

质谱分析条件:离子源温度200 $^{\circ}\text{C}$;电离方式EI;电子能量70 eV;灯丝电流150 μA ;扫描质量范围45~500 m/z。

1.3 方法

1.3.1 剁辣椒制作方法

剁辣椒的制作:将辣椒进行整理、清洗、晾干、剁碎、加盐拌匀、装瓶密封、自然发酵,得剁辣椒。

以朝天椒为原料,分别以辣椒质量的10%和8%加盐,按照生产工艺自然发酵4周,分别编号为剁椒A、剁椒B。以线椒质量的10%加盐,用同样的方法制作剁椒C(对照)。

1.3.2 样品处理

将约200 g剁辣椒用打浆机打成匀浆。称取3 g匀浆剁辣椒,加水2 mL,混匀,置于15 mL样品瓶中,于磁力搅拌器上70 $^{\circ}\text{C}$ 加热平衡,插入萃取头萃取40 min(萃取头事先经270 $^{\circ}\text{C}$ 老化60 min),进行GC-MS分析。

1.3.3 定性及定量分析方法

定性分析方法:将检测信息用Nist 2008和WILEY275谱库检索,查询文献资料,对剁辣椒中各挥发性物质进行核对和确认(SI 80)。

定量分析方法:采用峰面积归一化法求各成分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 剁辣椒中的挥发性成分

由图1可知,风味物质的出峰时间大多在30 min之前,各样品的最大丰度值有差异。剁椒A、剁椒B和剁椒C的最大丰度约为1 750 000、500 000和1 100 000。剁椒A、剁椒B、剁椒C中的挥发性成分的化合物数量依次减少,朝天椒剁椒挥发性成分的化合物数量比线椒剁椒的多。

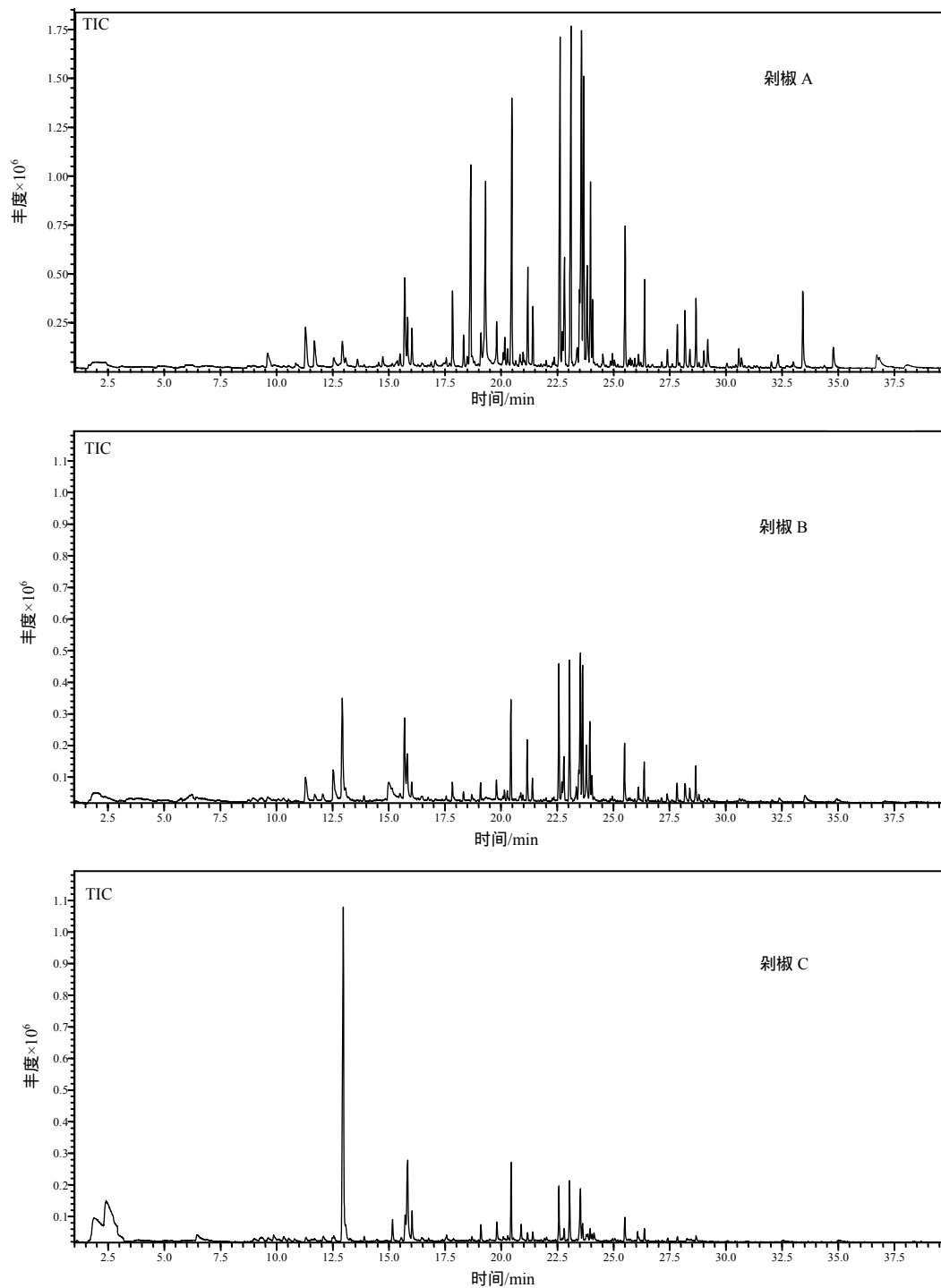


图1 剁辣椒的GC-MS总离子流图

Fig.1 Total ions chromatography of 3 kinds of chopped chilli by GC-MS

由表1可知，从3种剁辣椒中共鉴定出93种挥发性成分，其中剁椒A有74种，剁椒B有53种，剁椒C有36种。这进一步证实朝天椒剁椒的挥发性成分化合物数量比线椒剁椒的多。在鉴定出的93种挥发性成分中，3种剁辣椒中共有的有24种，剁椒A和剁椒B共有的有42种。对于朝天椒，10%加盐剁辣椒检测出的挥发性成分化合物数量明显高于

8%食盐添加比率剁辣椒。在3种剁辣椒的共有挥发性成分中，对风味影响较大的香气成分有苯甲醛、芳樟醇、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、水杨酸甲酯、异戊酸己酯、己酸己酯、反式-4-癸烯酸乙酯、癸酸乙酯、石竹烯等。与线椒剁椒相比，朝天椒剁椒中的特征风味物质主要有愈创木酚、肉豆蔻醛和反-2-辛烯醛。

表1 剁辣椒挥发性成分的SPME-GC-MS分析结果

Table 1 Results of volatile compounds in 3 chopped chilli by SPME-GC-MS

序号	保留时间 /min	化合物名称	相对含量/%		
			剁椒 A	剁椒 B	剁椒 C
1	1.860	乙醇(Ethanol)			15.26
2	2.409	4-羟基-2-丁酮(4-Hydroxy-2-butanone)			9.56
3	5.740	4-甲基-1-戊醇(4-Methyl-1-pentanol)		0.88	
4	6.255	2-甲基丁酸(2-methyl-butyric acid)		1.10	
5	6.466	乙酸异戊酯(Isoamyl acetate)		0.23	
6	8.742	反式-2-庚烯醛(trans-2-Heptenal)	0.13		
7	9.000	苯甲醛(Benzaldehyde)	0.18	0.79	0.52
8	9.607	2-正戊基呋喃(2-Pentylfuran)	0.80		
9	9.873	己酸乙酯(Ethyl hexanoate)			0.78
10	10.796	α -柠檬烯(α -Limonene)			0.33
11	10.858	1-异丙基环戊烯(1-Isopropylcyclopentene)	0.17		
12	11.288	顺式- β -罗勒烯(cis- β -Ocimene)	1.87	2.86	
13	11.686	反-2-辛烯醛(trans-2-Octenal)	1.04	0.55	
14	12.061	顺- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-甲醇 (5-ethenyltetrahydro- α , α -5-trimethyl-, cis-2-furanmethanol)		0.44	0.61
15	12.550	愈创木酚(Guaiacol)	0.36	3.19	
16	12.934	芳樟醇(Linalool)	1.00	8.19	34.58
17	13.067	壬醛(Nonanal)			0.19
18	13.073	2-甲基丁酸-异戊酯(Isopentyl 2-methylbutanoate)	0.27	0.92	
19	13.601	辛酸甲酯(Octanoic acid, methyl ester)	0.24		
20	14.730	反式-2-壬烯醛(trans-2-Nonenal)	0.22		
21	15.015	4-乙基苯酚(4-Ethylphenol)		2.62	
22	15.151	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(2-isobutyl-3-Methoxypyrazine)	0.04	0.56	1.70
23	15.381	辛酸(Octanoic Acid)	0.25		
24	15.499	辛酸甲酯(Octanoic acid, methyl ester)	0.34		
25	15.706	水杨酸甲酯(Methyl salicylate)	2.79	5.80	2.22
26	15.833	戊酸己酯(Hexyl pentanoate)	1.33		
27	16.027	异戊酸己酯(Hexyl 3-methylbutanoate)	0.92	1.19	2.11
28	16.476	β -环柠檬醛(β -cyclocitral)	0.14		
29	16.499	α ,4-二甲基-3-环己烯-1-乙醛(α -4-Dimethyl-3-cyclohexene-1-acetaldehyde)		0.41	0.52
30	16.758	2-蒎烯(2-Bornene)		0.14	
31	17.553	壬酸乙酯(Nonanoic acid, ethyl ester)	0.18	0.33	
32	17.835	4-癸烯酸甲酯(4-Decenoic acid methyl ester)	1.79	1.15	
33	18.330	癸酸甲酯(Nonanoic acid, ethyl ester)	0.76	0.44	
34	18.647	2,4-癸二烯醛(2,4-Decadienal)	5.86		
35	18.984	戊酸庚酯(Pentanoic acid, heptyl ester)	0.18		
36	19.098	己酸己酯(Hexyl hexanoate)	0.97	0.89	1.25
37	19.305	反式-2,4-癸二烯醛((E,E)-2,4-Decadienal)	6.82		
38	19.798	反式-4-癸烯酸乙酯((4E)-4-Decenoic acid, ethylester)	1.68	1.07	1.30
39	20.087	1-癸烯(1-Decene)		0.15	
40	20.093	十四烯(Tetradecene)	0.43		0.27
41	20.153	(+)- α -长叶蒎烯(+)- α -Longipinene)	0.71	0.47	
42	20.281	癸酸乙酯(Ethyl caprate)	0.54	0.55	0.42
43	20.442	2-甲基十三烷(2-Methyltridecane)	6.59	4.75	4.76
44	20.653	α -古巴烯(α -Copaene)	0.21		
45	20.833	长叶环烯(Longicyclene)	0.36		
46	20.879	反式- β -大马烯酮(trans- β -Damascenone)		0.41	1.18
47	20.977	顺-7-十四烯醛(Z-7-Tetradecenal)	0.39		
48	21.050	十一酸甲酯(Undecanoic acid, methyl ester)	0.19		
49	21.184	β -榄香烯(β -Elemene)	2.22	3.03	0.60
50	21.399	十四烷(Tetradecane)	1.44	1.14	0.60

续 表

序号	保留时间 /min	化合物名称	相对含量/%		
			剁椒 A	剁椒 B	剁椒 C
51	21.769	长叶烯(Longifolene)	0.07		
52	22.003	γ -榄香烯(γ -Elemene)	0.16		
53	22.016	α -紫罗兰酮(α -Ionone)			0.31
54	22.289	二氢- β -紫罗兰酮(dihydro- β -Ionone)	0.11		
55	22.359	α -布藜烯(α -Bulnesene)	0.23		
56	22.567	反式-3-十二烯(trans-3-Dodecene)		6.81	3.57
57	22.709	香树烯(1-Alloaromadendrene)	0.81	1.18	
58	22.799	α -雪松烯(α -Himachalene)	3.03	2.80	0.89
59	23.052	2-甲基十四烷(2-Methyltetradecane)	8.53	7.08	4.07
60	23.352	γ -芹子烯(γ -Selinene)	0.70	0.89	
61	23.575	石竹烯(1-Caryophyllene)	9.48	8.25	4.23
62	23.673	α -紫穗槐烯(α -Amorphene)	7.07	7.13	1.18
63	23.824	佛术烯(Eremophilene)	2.71	3.63	0.52
64	23.954	十五烷(Pentadecane)	4.17	4.17	0.86
65	24.068	β -雪松烯(β -Himachalene)	1.49	1.30	0.45
66	24.526	月桂酸甲酯(Lauric acid, methyl ester)	0.34		
67	24.951	2-甲基- <i>Z</i> -7-十六烯(2-Methyl- <i>Z</i> -7-hexadecene)	0.31	0.29	0.31
68	25.050	2-甲基-1-十五烯(2-Methyl-1-pentadecene)	0.16	0.15	
69	25.500	2-甲基十五烷(2-Methylpentadecane)	3.24	3.11	1.87
70	25.667	3-甲基十五烷(3-Methylpentadecane)	0.16	0.14	
71	25.819	十三醛(Tridecanaldehyde)	0.19		
72	25.951	8-十七烯(8-Heptadecene)	0.18	0.11	
73	26.210	月桂酸乙酯(Ethyl laurate)	0.14		
74	26.373	十六烷(Nonadecane)	1.84	2.00	0.84
75	26.542	癸酸异戊酯(Isopentyl decanoate)		0.25	
76	27.149	十三烷内酯(1,13-Tridecanolide)	0.13	0.36	
77	27.400	顺-2-甲基-7-十八烯(cis-2-Methyl-7-octadecene)	0.42	0.60	0.19
78	27.839	2-甲基-十六烷(2-Methylhexadecane)	0.93	0.96	0.43
79	28.182	肉豆蔻醛(Tetradecanal)	1.36	1.36	
80	28.667	十七烷(Heptadecane)	1.55	1.93	0.40
81	29.022	硬脂烷醛(Stearaldehyde)	0.42		
82	29.194	十四酸甲酯(Tetradecanoic acid methyl ester)	0.77		
83	30.050	2-甲基十七烷(2-Methylheptadecane)	0.12		
84	30.573	十五酸甲酯(Pentadecanoic acid, methyl ester)	0.48	0.27	
85	30.695	十四酸乙酯(Tetradecanoic acid, ethyl ester)	0.29		
86	32.023	十五酸乙酯(Pentadecanoic acid, ethyl ester)	0.17	0.26	
87	32.323	乙酸十五酯(Pentadecyl acetate)	0.40		
88	32.999	棕榈油酸甲酯(Palmitoleic acid, methyl ester)	0.13		
89	33.429	棕榈酸甲酯(Palmitic acid, methyl ester)	2.13	0.78	
90	34.785	棕榈酸乙酯(Palmitic acid, ethyl ester)	0.70		1.12
91	36.721	亚油酸甲酯(Linoleic acid, methyl ester)	0.53		
92	36.831	顺式-11-十八烯酸甲酯(cis-11-Octadecenoic acid methyl ester)	0.39		
93	38.101	亚油酸乙酯(Linoleic acid ethyl ester)	0.54		

2.2 剁辣椒挥发性成分的分类

由图2、图3可知,在剁椒A中,挥发性成分相对含量最高的是烯炔类,其次分别为烷炔类、酯类、醛类。因烷炔类物质香气比较弱,风味特征不明显,所以其主要风味成分是烯炔类、酯类、醛类。烯炔类主要是萜烯类,如石竹烯产生的

花香,并且烯炔类的阈值较低,因而是辣椒中的主要香气物质。酯类物质有异戊酸己酯、己酸己酯、反式-4-癸烯酸乙酯、癸酸乙酯等。酯类化合物气味浓郁,香气持久,一般具有芳香或特定水果香味,是自然发酵朝天椒剁椒的主要香气成分。剁椒C中挥发性成分相对含量最高的是醇

类,其次分别为烷烃类、烯烃类、酮类、酯类。剔除对风味贡献较小的烷烃类物质,主要风味成分是醇类、烯烃类、酮类、酯类。3种剁辣椒的主要香气成分中,酯类、醛类在剁椒A中的相对含量

最高;烯烃类在剁椒B中的相对含量最高;醇类在剁椒C中的相对含量最高。主要香气成分中,酯类、烯烃类、醛类物质均在剁椒A中的数量最多。

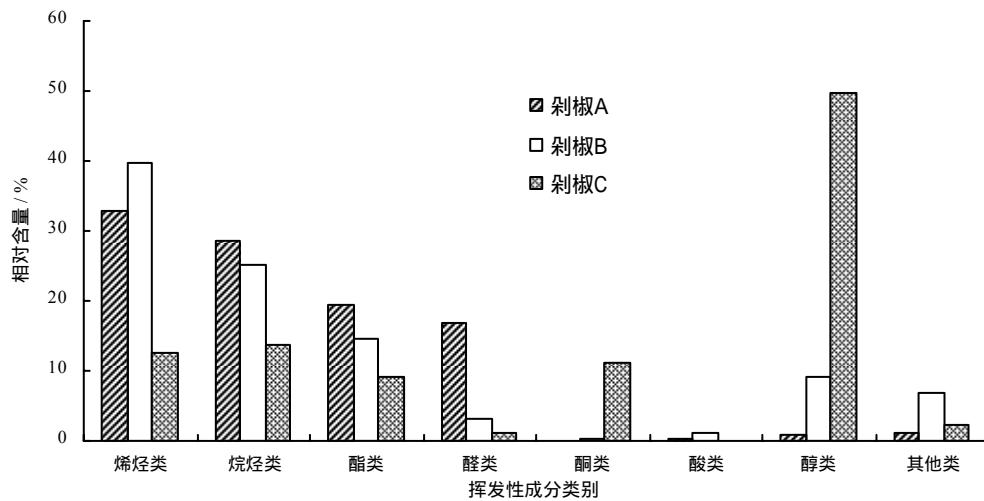


图2 不同种类剁辣椒挥发性成分的相对含量

Fig.2 Relative content of volatile compounds in different types of chopped chillis

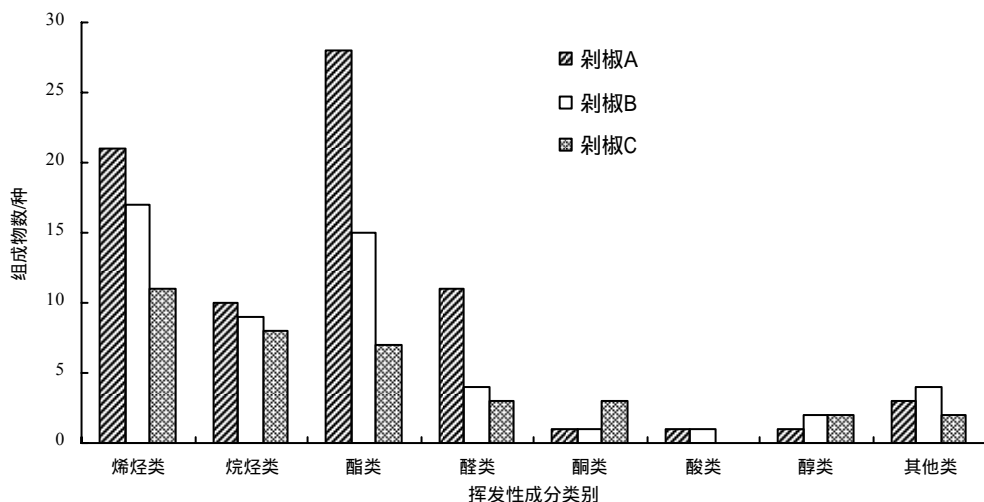


图3 不同种类剁辣椒挥发性成分的组成物数

Fig.3 Numbers volatile compounds in different types of chopped chillis

3 结论与讨论

本研究结果表明:

a. 从3种剁辣椒中共检测出了93种成分,其中24种为3种剁辣椒共有,剁椒A、剁椒B、剁椒C中的挥发性物质分别为74、53、36种。

b. 剁椒A中的主要香气成分是烯烃类、酯类、醛类;剁椒C中的主要香气成分是醇类、烯烃类、酮类、酯类。朝天椒剁椒中的特征风味物质主要有愈创木酚、肉豆蔻醛、反-2-辛烯醛。

c. 对于朝天椒,食盐添加比率10%剁椒中检测出的挥发性成分化合物数量明显高于食盐添加比率

8%剁椒。在剁椒发酵过程中,食盐添加比率大对乳酸菌发酵有一定的抑制作用,但剁辣椒风味成分中的化合物数量不会因此而减少,因为剁辣椒的风味成分不是由某一种或某一类化合物单独形成的,在自然发酵剁辣椒中还存在其他微生物的作用,所以,即使是同一种辣椒,其剁辣椒挥发性成分的化合物数量仍然有差别。朝天椒剁椒挥发性成分的化合物数量均比线椒剁椒的多,这与朝天椒原料的品种、产地等有关。剁辣椒中挥发性成分的化合物种类、相对含量与辣椒品种有关。对于同一辣椒,不同食盐添加比率制作的剁椒的挥发性成分化合物种

类与相对含量不尽相同。

d. 剁椒 C 中的醇类物质相对含量最高, 其醇类物质主要是芳樟醇和乙醇。芳樟醇是有着强烈铃兰香气的风味物质^[14], 而乙醇是在自然发酵中酵母菌发酵糖类产生的。醇类物质, 特别是乙醇的减少, 有利于降低辣椒中的生涩酒味^[15]。酸和醇反应生成酯类物质可降低乙醇的含量, 因此, 风味较好剁椒的酯类物质相对含量要高。剁辣椒香气除了与挥发性成分的化合物种类、数量及相对含量相关外, 还与各种化合物的含量是否平衡有关。与刘嘉等^[1]、周晓媛等^[3]的试验结果相比较, 本试验中朝天椒自然发酵剁椒的挥发性成分的化合物数量更多, 醛类物质的相对含量更高, 但酯类物质的相对含量偏低, 这可能与试验原料、发酵工艺、GC-MS 测定方法等有关。

参考文献:

- [1] 刘嘉, 陈杰, 孙文彬, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术分析发酵辣椒的挥发性成分[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 256-260.
- [2] 周晓媛, 邓靖, 李福枝. 发酵辣椒挥发性成分分析及复合香味剂调配[J]. 中国食品学报, 2007, 7(3): 138-143.
- [3] 周晓媛, 邓靖, 李福枝, 等. 发酵辣椒的挥发性风味成分分析[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(1): 54-59.
- [4] 丁耐克. 食品风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [5] Saskia V R, Elena B, Dagmar M, et al. Evaluation of three gas chromatography and two direct mass spectrometry techniques for aroma analysis of dried red bell peppers[J]. Mass Spectrometry, 2003, 223(1): 55-65.
- [6] Mazidaa M M, Sallehb H O. Analysis of volatile aroma compounds of fresh chilli (*Capsicum annuum*) during stages of maturity using solid phase microextraction (SPME)[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2005, 18(5): 427-437.
- [7] Stanislaw B J, Arlete de M T, Claudia A Z, et al. Optimization of the extraction conditions of the volatile compounds from chilli peppers by headspace solid phase micro-extraction[J]. Chromatography A, 2011, 1218(21): 3345-3350.
- [8] Pieternel A Luning, Theo de Rijk, Harry J Wichers, et al. Gas chromatography, mass spectrometry, and sniffing portanalysis of volatile compounds of fresh bell pepper (*Capsicum annuum* L.) at different ripening stages[J]. Food Chem, 1994, 42(4): 977-983.
- [9] Nandor K, Maria A, Zsuzsa M, et al. GC-MS investigation of the aroma compounds of hungarian red paprika (*Capsicum annuum*) cultivars[J]. Food Composition and Analysis, 2002, 15(2): 195-203.
- [10] Arthur G, Eric R, Eric K, et al. Volatile compounds and capsaicinoid content of fresh hot peppers (*Capsicum chinense*) scotch bonnet variety at red stage[J]. Food Sci Technol, 2011, 3(3): 211-218.
- [11] 熊学斌, 夏延斌, 邓后勤, 等. 不同干制工艺对野山椒粉挥发性成分的影响[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2012, 38(1): 106-111.
- [12] 熊学斌, 夏延斌, 张晓, 等. 不同品种辣椒粉挥发性成分的GC-MS分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(16): 161-164.
- [13] YANG Yong-jua, DING Zhu-hong. Clustering analysis of volatile aroma compounds in dried chilli (*Capsicum annuum* L.) [J]. Food Science, 2010, 31(4): 187-189.
- [14] 刘树文. 合成香料技术手册[K]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 9, 68.
- [15] 欧阳晶, 苏悟, 陶湘林, 等. 辣椒发酵过程中挥发性成分变化研究[J]. 食品与机械, 2012, 28(6): 55-58.

责任编辑: 王赛群

英文编辑: 王 库