

文章编号 :1673-1689(2007)01-0054-06

发酵辣椒的挥发性风味成分分析

周晓媛¹, 邓靖¹, 李福枝¹, 曾盎², 夏延斌²

(1. 湖南工业大学 包装与印刷学院, 湖南 株洲 412008 ;2. 湖南农业大学 食品科技学院, 湖南 长沙 410128)

摘要:采用同时蒸馏萃取(SDE)和顶空固相微萃取(HS-SPME)两种方法提取传统发酵辣椒挥发性成分,通过气相色谱-质谱联用仪对挥发性成分进行分离鉴定,共得到了10类56种化合物,其中烃类最多有20种,其次是醇类有13种和酯类有8种,另外酚类、醛类、酮类、缩羰基类、酸类、吡嗪类和其他杂环类分别是1、3、4、1、3、1、2种。发酵辣椒所特有的香气并非由一种或一类化合物单独形成。比较两种提取挥发性成分的方法可知,HS-SPME法主要检出香气组分中的易挥发性化合物,它们代表了风味物质的“香气”;SDE法则体现了“香味”,它检测所得的化合物平均分布于整个检测区域。只有将两种方法结合起来,才能得到对产品的挥发性物质的综合评价。

关键词:发酵辣椒;挥发性成分;同时蒸馏萃取;顶空固相微萃取

中图分类号:S641.3

文献标识码:A

Studies on the Volatile Components in Fermented Chili Products

ZHOU Xiao-yuan¹, DEN Jing¹, LI Fu-zhi¹, ZENG Kui², XIA Yan-bin²

(1. Hunan University of Technology, Hunan Zhuzhou 412008, China; 2. College of Food Science and Technology of Hunan Agricultural University, HNAU, Changsha 410128, China)

Abstract:The volatile components in the fermented chili were extracted by using two methods: SDE and HS-SPME. And the components were isolated and identified by GC-MS. The 56 differ compounds were obtained, including 20 hydrocarbons, 13 alcohols and 8 esters, 1 phenol, 3 aldehydes, 4 ketones, 1 acetal, 3 acids, 1 pyrazine and 2 other heterocycles. The peculiar fragrance of the fermented chili did not consist by one or one kind chemical compound, but delicate balance among various kinds of chemical compounds. Comparing HS-SPME with SDE method, the volatile aroma compounds which represented the “odor” of flavor were monitored by the former and the latter embodied the “taste” of flavor. The compounds identified by the latter were distributed averagely over all the monitoring area. Only combination by two kinds methods, a comprehensive appraisal on the volatility material of the products could be obtained.

Key words: fermented chilli; volatile components; SDE; HS-SPME

发酵辣椒一般是利用附在辣椒表面的微生物进行自然发酵而成的,在湖南、湖北、四川、江西等

收稿日期:2006-02-23.

作者简介:周晓媛(1969-),女,湖南常德人,副教授,工学硕士,主要从事食品科学研究。Email:jwctwp@sina.com

万方数据

地家庭广泛制作,深受人们喜爱。作者在对发酵辣椒感官评定的基础上,采用同时蒸馏萃取(SDE)和顶空固相微萃取法(HS-SPME)两种方法提取样品中的挥发性成分,再利用毛细管气相色谱-质谱联用仪对挥发性成分进行分离鉴定。同时比较两种提取技术的异同,初步探讨了产品风味组成与感官特性的关系,为调配发酵辣椒香气提供初步的依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与设备

同时蒸馏萃取装置:湖南农业大学茶叶研究所提供;气相色谱/质谱联用仪:Finnigan Trance Ms 和 Thermo Finnigan Trace Q Gc/Ms;毛细管色谱柱:PEC2000 毛细管色谱柱和 OV-1;固相微萃取器:美国 Supelco 公司产品。

1.2 试验原料

发酵辣椒按传统发酵工艺制作,其加工过程为:选用鲜红、成熟度适宜、肉质较厚、无虫蛀、无疤痕的辣椒,洗净、晾干,切成约 1 cm^2 的小块,加入质量分数 8% 左右的食盐溶液,拌匀装入坛中,压紧,在 $10\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 下发酵,发酵结束后置于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 左右低温后熟,得到香气浓郁产品^[1]。其主要理化指标和感官评定见表 1。

表 1 供试发酵辣椒的理化指标和感官评定

Tab. 1 Physicochemical index and sense assess of fermented chili

项目	检测值
水分质量分数/%	87.5
pH 值	3.91
食盐质量分数/%	8.31
总酸质量分数/%	1.32(以乳酸计)
游离氨基态氮质量分数/%	0.16
可溶性总糖质量分数/%	2.89
感官评定	有典型乳酸发酵风味,酸味爽口,鲜美,香气浓郁

1.3 试验方法

1.3.1 SDE 法提取发酵辣椒中挥发性组分

1) 试验步骤 取 200 g 发酵辣椒和 200 mL 去离子水同时加入 500 mL 的圆底烧瓶中,接于 SDE

装置一端,用电热套加热烧瓶,保持溶液沸腾,SDE 装置另一端接一装有 50 mL 重蒸乙醚的圆底烧瓶,置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅中,连续蒸馏萃取 2 h;置于冰箱冷冻室 24 h,取出除冰块,然后在乙醚提取液中加入干燥的无水硫酸钠脱水,待浓缩;将待浓缩的乙醚溶液置于 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中使溶液浓缩到 80 μL ;所得内含香精油在 $-4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存于玻璃毛细管中,供 GC-MS 分析鉴定。

2) SDE 法 GC-MS 检测条件 色谱柱柱型:OV 石英毛细管柱($D\ 0.25\text{ mm}\times 30\text{ mm}$,膜厚 $0.25\ \mu\text{m}$)程序升温:初温 $50\text{ }^\circ\text{C}$,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,保持 10 min;载气流量 He 8 mL/min,分流比 62:1;气化室温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;进样量 $1\ \mu\text{L}$ 。质谱检测条件:离子化方式 EI;电离电压 70 eV;发射电流 $1\ 500\ \mu\text{A}$;柱上温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;离子室温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$;检测器电压 350 V。

1.3.2 HS-SPME 法提取发酵辣椒中挥发性组分

1) 试验步骤 将已老化好的 SPME 萃取头插入装入 5 g 样品的 SPME 样品瓶,萃取 20~30 min 后,经热解析后供分析检测。解析时间 1 min,解析温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) SPME 法 GC-MS 检测条件 气相色谱条件:色谱柱柱型为 PEC2000 弹性石英毛细管柱($D\ 0.25\text{ mm}\times 30\text{ mm}$,膜厚 $0.25\ \mu\text{m}$)程序升温: $40\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 min,再以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 $120\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,保持 10 min;进样口温度(气化室温度) $250\text{ }^\circ\text{C}$;载气流量 He $0.88\text{ mL}/\text{min}$;不分流进样量 $1\ \mu\text{L}$ 。质谱检测条件:离子化方式 EI;电离电压 70 eV;发射电流 $350\ \mu\text{A}$;柱上温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;离子室温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$;检测器电压 350 V。

2 结果与讨论

2.1 两种方法提取的挥发性成分重构总离子流图

图 1 与图 2 分别是 SDE 和 HS-SPME 法提取得到的挥发性成分的总离子流图。

2.2 挥发性成分的检测结果

样品经 GC-MS 检测得到各组分的质谱图,质谱分析由 Xcalibar 软件系统完成,未知化合物经检索与 NIST 谱库相匹配,仅当匹配大于 800(最大值 1 000)的鉴定结果才予以报导,以各挥发性组分的峰面积占总面积之比值表示组分相对含量。

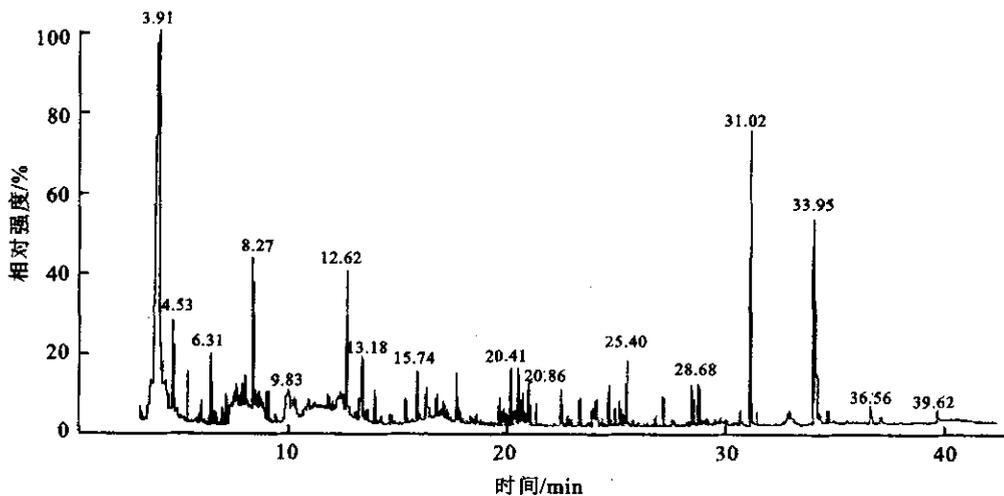


图1 SDE法提取的挥发性成分的总离子流图

Fig. 1 TIC of fermented chili volatile compounds by SDE

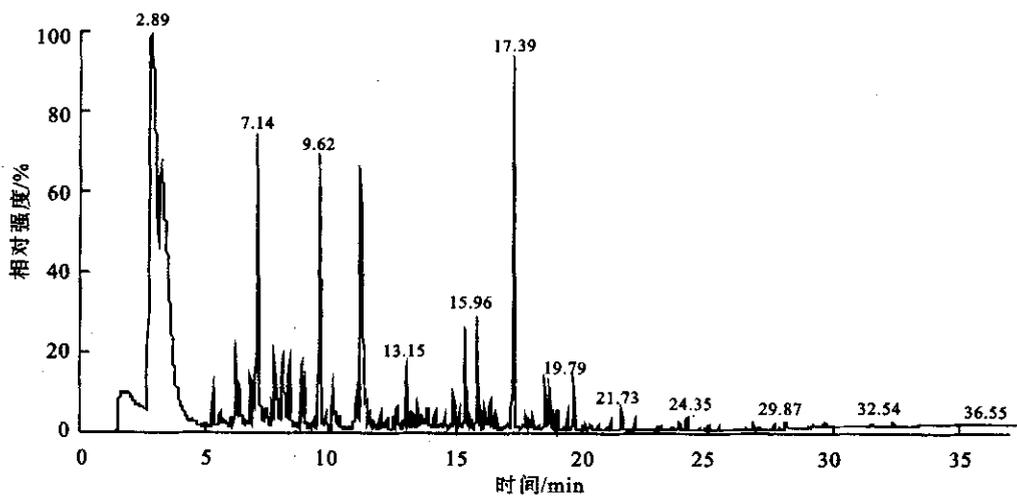


图2 HS-SPME法提取的挥发性成分的总离子流图

Fig. 2 TIC of fermented chili volatile compounds by HS-SPME

表2 发酵辣椒挥发性组分经SDE和HS-SPME提取后的GC-MS分析结果

Tab. 2 GC-MS identification results of constituents of fermented chili and their relative contents

分类	化合物名称	SDE法		HS-SPME法	
		保留时间/min	相对质量分数/%	保留时间/min	相对质量分数/%
烃类					
1	乙苯	4.53	2.32		
2	丙苯	6.48	0.23		
3	甲苯	12.62	3.99		
4	2-莰烯	13.81	0.96		
5	10-甲基十九烷	17.59	0.85		
6	环十五烷	19.58	0.85		
7	β -石竹烯	19.74	0.46		
8	二十二烷烃	20.07	1.64		
9	长叶烯	20.41	1.65	15.96	1.46
10	8-庚基十五烷	22.41	1.03		
11	9-甲基十九烷	23.23	0.79		
12	L-十七烯	24.61	1.92		

续表 2

分类	化合物名称	SDE 法		HS-SPME 法	
		保留时间/min	相对质量分数/%	保留时间/min	相对质量分数/%
13	1-苯基-1-[1,3-萘基]-1,2-己二烯	31.02	8.73		
14	β -月桂烯			6.27	2.44
15	柠檬烯			6.88	1.46
16	β -罗勒烯			7.48	0.27
17	α -罗勒烯			7.54	0.45
18	对异丙基甲苯			8.18	2.04
19	1-甲基-4-异丙烯基苯			11.14	0.78
20	顺-2,4 α ,5,6,9,9 α -六氢-3,5,5,9-四甲基-1H-苯并环庚烯			15.03	0.50
醇类					
1	2-异丙氧基乙醇	3.91	8.7		
2	柏木脑	20.86	0.92		
3	十五醇	28.68	1.17		
4	异丁醇			5.4	0.59
5	异戊醇			7.14	5.72
6	戊醇			7.84	1.26
7	异己醇			8.94	0.69
8	己醇			9.62	4.67
9	叶醇			10.18	0.63
10	庚醇			11.48	0.52
11	L-芳樟醇			13.15	0.73
12	苯甲醇			19.17	0.26
13	苯乙醇			19.79	0.73
酚类					
1	愈创木酚			18.85	0.56
醛类					
1	β -环柠檬醛	16.63	0.56		
2	十六醛	25.40	2.22		
3	4-异丙烯基-5-甲基-4-己烯醛			21.73	0.31
酮类					
1	1-苯基-2-甲酰氧基乙酰	6.31	1.97		
2	2-甲基丙基环己酮	24.88	0.6		
3	5,6-二亚甲基二环(2,2,1)-2-庚烯-7-酮			7.94	0.66
4	乙偶姻			8.45	1.10
缩羰基类					
1	异戊醛缩二乙醇	7.45	0.47		
酸类					
1	十六酸	27.10	0.87		
2	2-甲基丁酸			15.47	0.42
3	己酸			18.63	0.72

续表2

分类	化合物名称	SDE 法		HS-SPME 法	
		保留时间/min	相对质量分数/%	保留时间/min	相对质量分数/%
酯类					
1	2-乙酰基苯甲酸甲酯	0.27	4.26		
2	油酸甘油单酯	33.95	6.00		
3	亚油酸乙酯	34.03	2.68		
4	15-甲基十七烷酸乙酯	34.58	0.39		
5	乙酸乙酯			2.89	46.55
6	乙酸异戊酯			5.67	0.54
7	乙酸芳樟酯			6.55	0.11
8	水杨酸甲酯			17.39	5.17
吡嗪类					
1	2-乙基-3-甲基吡嗪			11.28	7.73
其它杂环类					
1	5-(4,5-二氢-4H-二甲基-2-吡嗪基)噻吩乙醇	4.61	0.26		
2	乙酰基咪喃	5.24	1.4		

从表2可以看出:同一种发酵辣椒样品由两种不同的提取方法提取的挥发性物质经GC/MS分析后共检测到10类56种化合物,其中SDE法中检出烃类13种,醇类3种,醛类2种,酮类2种,缩羰基类1种,酸类1种,酯类4种,杂环类2种,共7类28种化合物;HS-SPME法检出烃类8种,醇类10种,醛类1种,酮类2种,酸类2种,酯类4种,吡嗪类1种,一共8类29种化合物。共同检出的只有一种化合物即长叶烯。SDE法检出物质中质量分数较高的有:1-苯基-1-[1'萘基]-1,2-己二烯(8.73%),2-异丙氧基乙醇(8.70%),油酸甘油单酯(6.00%),2-乙酰基苯甲酸甲酯(4.26%),甲苯(3.99%)等;HS-SPME法检出的物质中质量分数较高的有:乙酸乙酯(46.55%),2-乙基-3-甲基吡嗪(7.73%),异戊醇(5.72%),水杨酸甲酯(5.17%),己醇(4.67%)等。

2.3 各类挥发性物质对发酵辣椒香气作用的影响

(1)烃类:通过GC/MS检测到挥发性物质中烃类化合物最多,包括正烷烃,支链烷烃,环状烷烃,不饱和烷烃和芳香烃。一般来讲饱和烷烃,香气阈值较高,赋予产品的香气作用较小,烯烃和芳香烃相对饱和烷烃阈值较低并具有特殊香气,作用较大。如:1-甲基-4-异丙烯基苯具有辛香、咖啡香、坚果香,2-茨烯具有类似樟脑的香气,长叶烯是桔子汁风味的重要成分之一。(2)醇类:物质数量仅次于烃类,共检出13种化合物,都具有特殊香气,赋予发酵辣椒香气作用较大。如:异戊醇具有杂气息和辣的味道,并带有醇香、醚香、香焦香,和其它成分

间存在相乘效果;苯乙醇具有新鲜面包香,清甜的玫瑰花香,通过SDE法检出的2-异丙氧基乙醇,质量分数较高(8.7%)。该物质是否赋予发酵辣椒特有的香气有待进一步研究。(3)酚类:只检出1种酚类物质即愈创木酚,它具有辛香、药香、凉香、烟香、木香。(4)醛类:醛类物质因为它们感觉阈值较低,赋予香气能力较强,但在此实验中只检出3种,其中 β -环柠檬醛具有柠檬香气,十六醛具有弱的花香样或鸮尾蜡样的香气,4-异丙烯基-5-甲基-乙炔醛具有草香、木香、果香、巧克力香气。(5)酮类:检出的4种酮类物质中乙偶姻是一种重要的香味物质,具有甜香、奶制品香,并带有脂肪的油膩气息,但只有当乙偶姻微量存在时,对风味形成有利,而超过一定量时,则令人难以接受。(6)缩羰基类:此实验中只检出1种,缩羰基类一般具有果香、青香。(7)酸类:对于发酵食品而言,酸味物质不仅提供酸味,同时提供香气,此实验中检出的2-甲基丁酸具有果香、奶酪、酸性的乳制品的香气。(8)酯类:酯类物质赋予发酵辣椒的香气十分重要,因为在后熟阶段过程中,酸和醇的酯化反应是主要反应之一,从而产生一些酯香物质,赋予发酵蔬菜酯香。作者采用两种不同提取法共检出8种酯类物质,特别是HS-SPME检出乙酸乙酯质量分数达46.55%,几乎占总量的一半,因此可以说明乙酸乙酯赋予发酵辣椒头香作用非常之大。这8种酯类物质都具有较好的香味,乙酸乙酯具有酯香,甜的如菠萝的果香及葡萄、樱桃的香韵,同时还具有酒样味道,但香气不持久,乙酸异戊酯具有强烈的如香焦、生梨、苹果甜的

水果气味,带有梨的甜酸味;乙酸芳樟酯具有柑橘、花香、青香、蜡香、木香,香气透发但不持久;冰杨酸甲酯具有特殊的冬青样的气味;由 SDE 法检出碳原子数较大的酯类物质具有花香、果香以及油脂气息,它们沸点较高、挥发慢,发挥体香作用。(9)吡嗪类与其他杂环类:杂环类物质一般具有特殊香气,而且阈值较低。HS-SPME 法检测到 2-异基-3-甲基吡嗪具有坚果香、花生香和面包香;SDE 法检测到乙酰基呋喃具有杏仁香、坚果香、烤香、烟熏香。

通过比较本试验结果与朱晓兰等^[4]对未发酵辣椒油化学成分的检测可以发现,大部分短链的烷烃类、醇类、醛类、酮类、酸类、酯类是在发酵过程中产生的,它们可能对发酵辣椒的特征香气贡献巨大。通过对发酵辣椒挥发性物质香气特点的分析,可知发酵辣椒特有的香气并非由一种或一类化合物单独形成,它取决于各种化合物之间的一种微妙平衡^[2-10]。

2.4 提取挥发性成分两种方法的比较

比较经两种提取方法得到的挥发性组分鉴定结果,可以看出 SDE 法和 HS-SPME 法对发酵辣椒中挥发性组分的提取效果有非常显著的差异。HS-SPME 所萃取到的化合物基本上都是沸点较低、分子较小的化合物,而 SDE 法得到较多的长链烃、醇、醛、酸、酯类化合物。共同检出的只有一种化合物即长叶烯。在 HS-SPME 法检出的高含量低沸点的乙酸乙酯却在用 SDE 法时未检出,而杂环类的乙酰呋喃的沸点是 $67\text{ }^{\circ}\text{C}(1\ 333\ \text{Pa})$ ^[2],属于较低沸点化

合物,但在用 HS-SPME 法时未检出,这可能是用 SDE 法需长时间处于高温、高湿提取过程中,较多的挥发性物质散失或转化了,从而造成风味分析中的假象。当然,这个推论需要进一步验证。所以相比较而言,HS-SPME 法要较 SDE 法准确些。但由于 HS-SPME 法采用的 PDMS 涂膜具有选择性,因此采用此法也不能完全反映出香料中挥发性化合物的真实组成及比例。因此只有将 HS-SPME 和 SDE 法结合起来,才能对挥发性物质进行综合分析。

3 结 论

1) 采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和同时蒸馏萃取(SDE)两种方法,提取了香气浓郁的传统发酵辣椒挥发性成分。经 GC-MS 鉴定,共得到了 10 类 56 种化合物,其中烃类最多有 20 种,其次是醇类有 13 种,酯类有 8 种,另外酚类、醛类、酮类、缩羧基类、酸类、吡嗪类和其他杂环类分别是 1、3、4、1、3、1、2 种。

2) 比较两种提取挥发性成分的方法可知,HS-SPME 法主要检出香气组分中的易挥发性化合物,它们代表了风味物质的“香气”;SDE 法则体现了“香味”,它检测所得的化合物平均分布于整个检测区域。只有将两种方法结合起来,才能得到对产品的综合评价。

3) 发酵辣椒所特有的香气并非由一种或一类化合物单独形成,它取决于各种化合物之间的一种微妙的平衡。

参考文献(References):

- [1] 钟敏. 辣椒的自然乳酸发酵机理及其工艺的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2000.
- [2] 孙宝国. 食用调香剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:100-350.
- [3] 何坚, 季儒英. 香料概论[M]. 北京:中国石化出版社, 1993.
- [4] 朱晓兰, 刘百战, 宗若雯, 等. 辣椒油化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 分析测试学报, 2003, 22(1): 67-70.
ZHU Xiao-lan, LIU Bai-zhan, ZONG Ruo-wen, et al. Analysis of chemical constituents of capsicool by GC-MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2003, 22(1): 67-70. (in Chinese)
- [5] Bernard L, Richard A. Recent progress in the consideration of flavoring ingredients under the food additives amendment, 6. GRAS substances[J]. *Food Technology*, 1973, 27(1): 64-68.
- [6] Bernard L, Richard A. Recent progress in the consideration of flavoring ingredients under the food additives amendment, 10. GRAS Substances[J]. *Food Technology*, 1977, 31(1): 65-74.
- [7] Bernard L, Richard A. Recent progress in the consideration of flavoring ingredients under the food additives amendment, 11. GRAS Substances[J]. *Food Technology*, 1978, 32(2): 60-70.
- [8] Bernard L, Richard A. Recent progress in the consideration of flavoring ingredients under the food additives amendment, 12. GRAS Substances[J]. *Food Technology*, 1979, 37(7): 65-73.
- [8] Gerard Mosciano. Organoleptic characteristics of flavor materials[J]. *Perfumer & Flavorist*, 1990, 15(1): 19-25.
- [9] Gerard Mosciano. Organoleptic characteristics of flavor materials[J]. *Perfumer & Flavorist*, 1993, 18(4): 51-53.
- [10] Gerard Mosciano. Organoleptic characteristics of flavor materials[J]. *Perfumer & Flavorist*, 1993, 18(5): 39-41.

(责任编辑 朱明)