

# 电子舌结合顶空固相微萃取-气相色谱-串联质谱法分析四川5种泡辣椒风味物质

张森, 刘佳, 肖富权, 黄佳, 贾洪峰\*

(四川旅游学院食品学院, 成都 610100)

**摘要:** 目的 研究对比四川5种不同品种泡辣椒的风味物质。**方法** 以5种特色泡辣椒为研究对象, 采用电子舌及顶空固相微萃取-气相色谱-串联质谱法(headspace solid phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)对其滋味和挥发性风味物质进行分析对比。**结果** 电子舌传感器响应雷达图显示, 5个样品在酸味、苦味、涩味、鲜味和咸味这些指标上存在明显的差异, 采用电子舌分析技术能够较好地对5种泡辣椒的滋味进行识别和区分。5种四川泡辣椒共检出173种风味物质, 主要为烃类、酯类、醇类物质。其中野山椒有79种, 小米辣有80种, 美人椒有79种, 墨西哥辣椒有74种, 这4种泡辣椒中烃类物质相对含量最高, 其次为酯类和醇类物质, 二荆条有82种, 酯类物质相对含量最高, 其次为烃类和醇类物质。挥发性物质的主成分分析结果显示泡辣椒种类对挥发性物质影响较大, 其中野山椒和小米辣含有较为相近的风味成分。**结论** 研究表明, 5种泡辣椒风味物质种类和相对含量存在一定的差异, 运用电子舌结合顶空固相微萃取-气相色谱-串联质谱法能够较好地区分不同品种四川泡辣椒风味物质的差异。

**关键词:** 泡辣椒; 风味物质; 电子舌; 顶空固相微萃取; 气相色谱-串联质谱法

## Analysis of flavor compounds of 5 kinds of pickled peppers in Sichuan by electronic tongue combined with headspace solid phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Miao, LIU Jia, XIAO Fu-Quan, HUANG Jia, JIA Hong-Feng\*

(College of Food Science and Technology, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China)

**ABSTRACT: Objective** To study and compare the flavor compounds of 5 different varieties of pickled peppers in Sichuan. **Methods** The 5 kinds of characteristic pickled peppers were taken as the research objects, and the taste and volatile flavor compounds were analyzed and compared using electronic tongue and headspace solid phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). **Results** The radar response diagram of electronic tongue sensor showed that there were significant differences among the 5 kinds of samples in the indexes of sourness, bitterness, astringency, umami and saltiness, the results showed that electronic tongue analysis

基金项目: 川菜发展研究中心重点项目(CC19Z04)、四川省科技计划项目(2019YJ0343)、四川旅游学院科研创新团队项目(19SCTUTY04)、四川旅游学院高水平科研项目培育专项(2022PY02)

**Fund:** Supported by the Key Project of Sichuan Cuisine Development Research Center (CC19Z04), the Science and Technology Planning Project of Sichuan Province (2019YJ0343), the Research Team Project of Sichuan Tourism University (19SCTUTY04), and the Special Program for Cultivating High-level Scientific Research Projects of Sichuan Tourism University (2022PY02)

\*通信作者: 贾洪峰, 硕士, 教授, 主要研究方向为食品分析与检测技术。E-mail: jiahongfeng\_cq@163.com

**Corresponding author:** JIA Hong-Feng, Master, Professor, College of Food Science and Technology, Sichuan Tourism University, No.459, Hongling Road, Longquanyi, Chengdu 610100, China. E-mail: jiahongfeng\_cq@163.com

technology could identify and distinguish the flavors of the 5 kinds of pickled peppers well. A total of 173 kinds of flavor substances, mainly hydrocarbons, esters and alcohols, were detected from the 5 kinds of Sichuan pickled peppers. Among them, wild pepper had 79 kinds of flavor substances, millet pepper had 80 kinds of flavor substances, beautiful pepper had 79 kinds of flavor substances and Mexican pepper had 74 kinds of flavor substances, the relative content of hydrocarbons in the 4 kinds of pickled peppers was the highest, followed by esters and alcohols, Erjingtiao pepper had 82 kinds of flavor substances, and the relative content of esters was the highest, followed by hydrocarbons and alcohols. The principal component analysis (PCA) results of volatile substances showed that the types of pickled pepper had a greater impact on the volatile substances, and wild pepper and millet pepper contained relatively similar flavor components. **Conclusion** The research shows that there are some differences in the types and relative content of the 5 kinds of pickled peppers, and the electronic tongue combined with HS-SPME-GC-MS technology can better distinguish the differences of the flavor substances of different Sichuan pickled peppers.

**KEY WORDS:** pickled peppers; flavor substances; electronic tongue; headspace solid phase microextraction; gas chromatography-tandem mass spectrometry

## 0 引言

泡辣椒是四川具有传统特色的调味料或佐餐料。泡椒菜肴是指以泡辣椒为主要调味料或佐餐料烹调的菜肴<sup>[1]</sup>。在川菜中,泡辣椒因其独特的风味成为了很多菜肴的重要呈味要素及常用的调料佐料。但辣椒原料和腌制条件对泡辣椒的风味影响较大,烹调人员通常凭经验调节使用量。因此,泡辣椒的调味能力并不确定,调味准确度不高。

电子舌和顶空固相微萃取-气相色谱-串联质谱法(headspace solid phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)是目前食品中风味物质研究常用的方法。电子舌能够模拟生物活体的味觉感受机制,从而对样品整体滋味进行评价。目前已经被广泛运用到了调味品<sup>[2]</sup>、饮料<sup>[3-5]</sup>、肉制品<sup>[6-8]</sup>、乳制品<sup>[9-10]</sup>、酒<sup>[11]</sup>等食品和特色菜肴<sup>[12]</sup>风味物质的分析检测中。HS-SPME-GC-MS技术是一种能够对食品中的挥发性风味物质进行定性和定量检测的分析技术,陆宽等<sup>[13]</sup>采用电子鼻和SPME-GC-MS分析了贵州5种辣椒的风味物质;樊艳等<sup>[14]</sup>采用电子舌和SPME-GC-MS检测了市售的4个腐乳样本的风味物质;刘嘉等<sup>[15]</sup>采用HS-SPME-GC-MS研究了发酵辣椒的挥发性成分。

目前对于四川泡辣椒的研究主要集中在发酵菌种筛选和发酵工艺优化等方面,对于不同品种泡辣椒的风味物质的差异尚未见相关研究。本研究选择5种常见辣椒原料制作泡辣椒,采用电子舌结合HS-SPME-GC-MS技术,对比5个品种泡辣椒的滋味和挥发性风味物质,旨在为泡辣椒在川式菜肴中的应用提供客观、科学的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

野山椒、小米辣、二荆条、墨西哥辣椒、美人椒,均购于成都市龙泉驿区平安菜市;泡菜盐、花椒、冰糖、生

姜、大蒜、纯净水,均购于红旗连锁超市。

氯化钾、酒石酸(分析纯,上海安谱实验科技股份有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

QP2010Plus GC/MS 气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司);TS-5000Z 电子舌(日本 INSENT 公司);57328-U 固相微萃取头(美国 Supelco 公司);HP-INNOWAX 中极性柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm, 美国安捷伦公司);BILON3-120A 超声波清洗机(上海比朗仪器公司);MTB300 电子天平(精度 0.1 g, 中国美乐科技有限公司)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品的制备

##### (1) 辣椒的腌制

- ①挑选新鲜、大小均匀的辣椒,洗净,滤干。
- ②分别量取5份不同品种的辣椒300 g、泡菜盐250 g、花椒8 g、冰糖50 g、生姜100 g、大蒜50 g、纯净水1800 mL。
- ③将水倒入锅内,放入盐、花椒、冰糖,煮开持续2 min后,待其冷却,制得料水。

④将5个泡菜坛洗净,内壁擦干,倒入煮沸冷却后的料水,分别放入不同品种的辣椒原料,搅拌均匀后,坛口封一层保鲜膜,盖上坛盖后在坛沿中加上少量水作为水封。

⑤常温存放,待腌制20 d,辣椒成熟入味后捞出备用。

##### (2) 待测样品的制备

将腌制好的样品剁碎,编号备用。样品编号为A:野山椒,B:小米辣,C:美人椒,D:二荆条,E:墨西哥辣椒。

#### 1.3.2 电子舌分析检测

参照文献[16],其中样品为10 g,超声波处理5 min后,于3000 r/min离心5 min,采用滤纸过滤,取滤液装入电子舌专用烧杯中进行检测,平行测定4次。

#### 1.3.3 挥发性风味物质分析

##### (1) SPME 条件

称取2 g样品于采样瓶中,旋紧瓶盖,插入萃取头,

在50 °C顶空萃取30 min取出，快速移出萃取头并立即插入进样口(温度280 °C)中，热解吸3 min。

### (2) GC-MS 条件

气相色谱条件：色谱柱：HP-INNOWAX (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)；升温程序：初始温度为40 °C，保持5 min，以5 °C/min升至180 °C，保持2 min，以10 °C/min升至250 °C，保持3 min，载气流速：0.8 mL/min；分流进样(分流比：3:1)。

质谱条件：离子源温度200 °C，接口温度为220 °C。

### (3) 定性定量分析

GC-MS测定结果通过NIST 2011图库检索，结合文献资料，对样品中各挥发性物质进行核对和确认，并用峰面积归一法计算各化学成分的相对含量<sup>[17]</sup>。

### 1.3.4 数据处理

采用Excel 2016和SPSS Statistics 26软件对数据进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同品种泡辣椒电子舌分析检测结果

#### 2.1.1 不同品种泡辣椒雷达图

咸味和酸味的无味点分别为-6和-13，其他指标的无味点均为0，大于无味点的味觉项目为评价对象<sup>[18]</sup>。从图1中可见5种泡辣椒样品所有的味觉指标数值均在无味点以上，故所有的味觉指标均是泡辣椒样品有效的味觉指标。其中苦味回味、涩味回味和丰富性的数值略接近于无味点，其他味觉指标则均远高于无味点。5个泡辣椒样品在酸味、苦味、涩味、鲜味和咸味这些指标上存在明显的差异。其中墨西哥辣椒酸味最大，鲜味最小；野山椒鲜味、咸味、苦味和涩味最高，酸味最小；美人椒苦味、咸味和涩味最小。

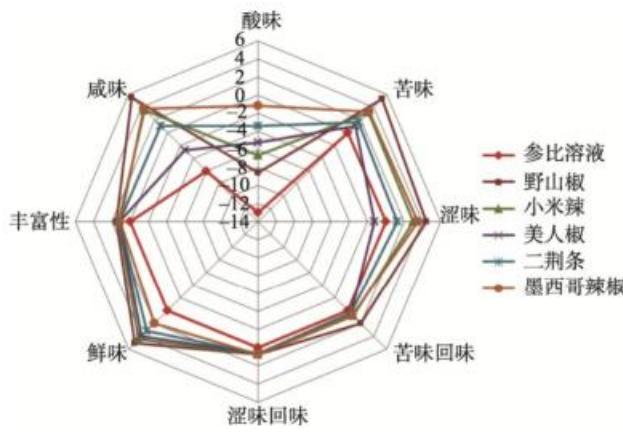


图1 5种泡辣椒电子舌传感器响应雷达图

Fig.1 Radar map of electronic tongue sensor response of 5 kinds of pickled peppers

#### 2.1.2 不同品种泡辣椒电子舌检测数据的主成分分析

图2中横、纵坐标分别代表主成分PC1和主成分PC2，其总贡献率越高，越能反映样品多指标的信息<sup>[19]</sup>。从图2

中可以看出，PC1和PC2方差贡献率分别为68.00%和31.03%，累计贡献率为99.03%，说明PC1和PC2基本包含了样品的所有信息，能够反映出5个泡辣椒样品的整体滋味。5个泡辣椒样品在图中位于不同的区域，且能够被明确地区分开来，可见5个泡辣椒样品在味道上各不相同，存在明显的差异。其中，野山椒和小米辣的风味较接近，被区分为一类。在传统烹饪中，泡野山椒和泡小米辣味道均较辛辣，无法直接食用，通常用于菜肴的调味，但泡野山椒香味更浓郁。

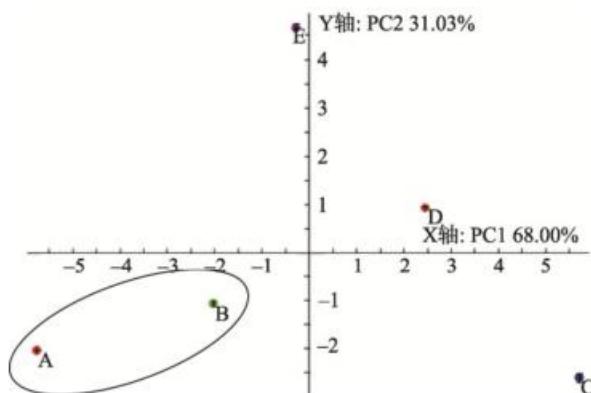


图2 5种泡辣椒样品的主成分分析图

Fig.2 principal component analysis diagram of 5 kinds of pickled peppers sample

### 2.2 不同品种泡辣椒挥发性风味物质检测结果

#### 2.2.1 不同品种泡辣椒挥发性物质种类

5种不同品种泡辣椒中挥发性物质种类及相对含量见表1。5种样品中共鉴定出173种挥发性物质，共同含有的挥发性物质有29种。泡野山椒鉴定出79种物质，主要是相对含量分别为42.94%、32.14%和15.16%的烃类、酯类和醇类；泡小米辣鉴定出80种物质，主要是相对含量分别为44.48%、30.01%和15.20%的烃类、酯类和醇类；泡美人椒鉴定出79种物质，主要是相对含量分别为38.36%、35.06%和14.42%的烃类、酯类和醇类；泡二荆条挥发性成分种类最多(共82种)，主要是相对含量分别为36.43%、29.09%和17.80%的酯类、烃类和醇类；泡墨西哥辣椒鉴定出74种物质，主要是相对含量分别为44.14%、29.74%和15.27%的烃类、酯类和醇类。5种泡辣椒中，相对百分含量和种类较多的挥发性物质主要是酯类、烃类和醇类，可能是泡辣椒的特征性物质类型。5种泡辣椒中泡二荆条酯类物质含量最高，其余4种泡辣椒烃类物质含量均为最高，说明5种泡辣椒的风味物质具有一定的差异性。

#### 2.2.2 不同品种泡辣椒挥发性物质特征分析

四川不同品种泡辣椒挥发性风味物质及相对含量结果见表2。

表1 5种泡辣椒挥发性风味物质种类及相对含量  
Table 1 Types and relative content of volatile flavor compounds in 5 kinds of pickled peppers

野山椒		小米辣		美人椒		二荆条		墨西哥辣椒		
物质种类	种类数量	相对含量/%	种类数量	相对含量/%	种类数量	相对含量/%	种类数量	相对含量/%	种类数量	
醇类	12	15.16	10	15.2	13	14.42	10	17.80	12	15.27
酯类	20	32.14	18	30.01	15	35.06	20	36.43	12	29.74
烃类	29	42.94	28	44.48	29	38.36	36	29.09	35	44.14
醚类	3	2.92	3	2.55	6	4.14	3	7.65	2	3.11
酮类	5	3.31	3	3.51	4	3.35	3	0.44	2	0.16
醛类	3	0.32	8	1.59	5	0.20	5	0.43	6	0.38
酸类	3	1.85	6	1.01	3	0.74	3	4.05	3	4.83
其他	4	0.75	4	0.84	4	2.75	2	3.21	2	1.36
合计	79	99.39	80	99.19	79	99.02	82	99.10	74	98.99

表2 5种泡辣椒挥发性风味物质及相对含量  
Table 2 Volatile flavors and relative content of 5 kinds of pickled peppers

种类	化合物名称	相对含量/%				
		野山椒	小米辣	美人椒	二荆条	墨西哥辣椒
	2-(羟甲基)环丙烷羧酸甲酯	0.13	0.54	-	0.58	0.15
	丙酮酸乙酯	0.04	-	-	-	-
	亚硝戊酯	0.03	-	-	-	-
	(S)-(-)-乳酸异丙酯	0.02	0.02	0.07	0.11	0.02
	甲酸异戊酯	0.03	0.06	0.09	0.08	-
	甲酸己酯	0.30	0.19	0.02	0.06	-
	1-萜品-4-基乙酸酯	3.24	2.11	2.13	2.32	2.19
	2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯	10.37	18.03	20.52	20.63	16.81
	乙酸松油酯	3.27	3.01	2.81	4.05	2.91
	正戊酸己酯	4.53	0.55	-	-	-
	(6,6-二甲基双环[3.1.1]庚-2-基)甲基乙酸酯	4.64	-	-	-	-
	己酸己酯	0.50	0.30	-	-	-
	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己醇乙酸酯	0.09	-	0.18	0.15	0.16
	2,2-二甲基丙酸壬酯	0.13	-	-	-	-
	戊酸癸酯	0.12	-	-	-	-
	反式-4-癸烯酸乙酯	0.34	-	-	-	-
	丁酸 1-甲基-1-(4-甲基-3-环己烯-1-基)乙酯	2.00	2.01	3.83	3.1	2.59
	乙酸丁酯	1.48	-	-	-	-
酯类	三氟乙酸油醇酯	0.26	-	-	-	-
	二烷三烯-3-醇乙酸酯	-	0.46	0.26	0.07	-
	甲酸戊酯	-	0.01	-	-	-
	乙酸乙酯	-	0.16	-	-	-
	氯甲酸正己酯	-	0.04	-	-	-
	乙酸香叶酯	0.62	1.66	4.31	1.66	4.26
	Z-8-十八烯酸乙酯	-	0.33	-	-	-
	月桂酸异戊酯	-	0.27	-	-	-
	壬二酸二己酯	-	0.26	-	0.23	-
	氯乙酸壬酯	-	-	0.42	0.66	0.08
	5-氯癸酸氯甲酯	-	-	0.23	-	-
	月桂酸乙酯	-	-	0.11	-	-
	十六酸乙酯	-	-	0.04	0.07	-
	十九烷酸乙酯	-	-	0.04	0.08	0.07
	反油酸乙酯	-	-	-	0.21	0.40
	十五酸乙酯	-	-	-	0.07	0.10
	丁酸香叶酯	-	-	-	2.19	-
	11-溴十一酸乙酯	-	-	-	0.04	-
	乙酸十八酯	-	-	-	0.07	-

表2(续)

种类	化合物名称	相对含量/%				
		野山椒	小米辣	美人椒	二荆条	墨西哥辣椒
醇类	丁二醇	0.03	0.09	0.22	0.09	0.02
	松油醇	3.44	3.08	2.15	3.30	2.33
	E-11,13-十四碳二烯-1-醇	0.15	0.13	-	-	-
	香芹醇	0.11	-	-	-	-
	1-苄氨基-2-丙醇	0.16	-	-	-	-
	芳樟醇	0.2	0.34	0.30	0.30	0.27
	4-仲-丁基-环己醇	0.19	-	0.07	-	-
	顺-2-异丙烯基-1-甲基环丁基乙醇	0.07	-	0.04	0.06	0.05
	(-)-4-萜品醇	9.74	10.23	8.98	11.49	10.03
	3,3,5-三甲基-2-(3-甲基苯基)己醇	0.26	-	-	-	-
	2-环己烯-1-醇	0.06	-	-	-	-
	橙花醇	0.75	0.66	0.94	1.10	0.85
	金合欢醇	-	0.17	-	-	-
	三甲基苯甲醇	-	0.30	-	-	0.27
	反式-6-(异丙基)-3-甲基环己-2-烯-1-醇	-	0.10	0.10	0.07	0.11
	2,6-辛二烯-1,8-二醇	-	0.10	-	-	-
	烯丙硫醇	-	-	0.88	-	-
	1-癸醇	-	-	0.15	0.17	0.13
	异蒲勒醇	-	-	0.18	-	-
	4-异丙基苯甲醇	-	-	0.27	-	-
	桉油烯醇	-	-	0.14	-	-
	柠檬烯-6-醇	-	-	-	0.37	-
	6-(对甲苯基)-2-甲基-2-庚烯醇	-	-	-	0.85	1
烃类	[2-甲基-2-(4-甲基-3-戊烯基)-环丙]-甲醇	-	-	-	-	0.12
	三环十一烷-3-醇	-	-	-	-	0.09
	1,3-二噻烷	0.07	-	-	0.31	0.07
	10-甲基二十烷	2.51	4.20	-	-	-
	正十六烷	0.25	-	-	-	0.20
	1-戊基-2-丙基环戊烷	4.35	1.81	-	-	-
	2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙烯基-双环壬烷	5.47	-	-	-	-
	正二十烷	1.93	1.15	-	0.25	2.04
	正二十一烷	5.17	3.68	0.11	0.11	3.23
	正二十四烷	1.57	-	-	-	1.69
	8-己基十五烷	0.27	0.52	0.13	-	2.54
	2-氯-2,2,3-三甲基双环[2.2.1]庚烷	-	0.04	-	-	-
	正十七烷	-	3.47	0.52	0.91	4.10
	(9E)-9-二十碳烯烷	-	0.96	-	-	-
	反式-3,5-二乙基-1,2,4-三硫戊烷	-	-	0.04	0.04	-
	1-亚甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烷	-	-	0.13	0.1	0.07
	4,6-二乙基-1,2,3,5-四硫杂环戊烷	-	-	0.17	-	-
	5,7-二乙基-1,2,3,4,6-五硫杂环戊烷	-	-	0.25	0.15	-
	7-己基二十烷	-	-	0.22	-	-
	1,1-二甲基-3-己基环戊烷	-	-	0.38	-	2.19
	2,6,10,15-四甲基十七烷	-	-	0.15	-	-
	亚乙基环辛烷	-	-	-	0.09	-
	3-己基-1,1-二甲基环戊烷	-	-	-	0.37	-
	1,3,5-三(亚甲基)环庚烷	-	-	-	-	0.09
	4-二氯乙酸酯-十六烷	-	-	-	-	0.09
	环庚三烯	0.03	-	-	0.02	0.07
	1-丙烯	0.25	0.72	1.08	1.50	0.28
	苯并环丁烯	0.48	1.03	-	0.03	0.29
	蒎烯	0.19	0.18	2.51	1.27	1.16

表2(续)

种类	化合物名称	相对含量/%				
		野山椒	小米辣	美人椒	二荆条	墨西哥辣椒
	水芹烯	0.02	0.35	1.39	0.10	0.08
	(-)莰烯	0.24	-	-	-	-
	(-)蒎烯	0.05	0.09	-	0.09	0.10
	月桂烯	2.12	4.1	5.30	3.60	2.72
	松油烯	3.21	3.69	4.85	4.52	3.57
	环己烯	3.60	-	-	-	-
	罗勒烯	2.09	2.91	4.21	2.98	2.44
	萜品油烯	1.45	1.43	1.98	1.82	1.38
	石竹烯	0.06	-	-	0.1	-
	(4aS,9aR)-3,5,5-三甲基-9-亚甲基-2,4A,5,6,7,8,9,9A-八氢-1H-苯并环轮烯	1.24	0.68	0.38	0.45	7.22
	(+)-1,7-二表- $\alpha$ -雪松烯	2.04	-	0.74	-	-
	雪松烯	0.64	0.86	0.63	0.40	1.37
	倍半水芹烯	1.08	-	-	-	-
	5-二十烯	0.41	0.21	-	-	0.10
	(1E)-1-[(1E)-1-丙烯基亚砜]-1-丙烯	-	0.72	1.08	1.50	0.28
	1-甲基-5-(1-甲基乙烯)-1-环己烯	-	4.63	7.49	5.14	3.25
	2-蒎烯	-	1.22	-	-	-
	(+)-环异香烯	-	0.12	-	-	-
	长叶烯	-	3.76	-	-	0.22
烃类	2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯	-	-	0.01	-	-
	2,6-二甲基-2-反式-6-辛二烯	-	-	0.03	0.02	-
	(6R)-6-[(E)-丁-1-烯基]-环庚并-1,4-二烯	-	-	0.02	-	-
	7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯	-	-	0.05	-	-
	罗汉柏烯	-	-	1.38	-	-
	(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)环己烯	-	-	0.40	0.15	-
	1,4-二乙酰氧基-2-丁烯	-	-	-	0.07	-
	3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯	-	-	-	0.25	0.12
	4-环丙基-1-环己烯	-	-	-	0.01	-
	1,2-二甲基-3-乙烯基-1,4-环己二烯	-	-	-	0.12	0.07
	(-)蒎烯	-	-	-	0.08	0.04
	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)双环[3.1.1]庚-2-烯	-	-	-	0.02	-
	1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙炔)-1,6-环癸二烯	-	-	-	0.45	-
	3-乙基-2-甲基-1-戊烯	-	-	-	-	0.02
	2-甲基-2-二十二烯	-	-	-	-	0.85
	(+)-长叶蒎烯	-	-	-	-	0.49
酮类	邻二甲苯	0.17	0.29	-	0.01	0.02
	1,3-二甲基-4-乙基苯	1.98	1.65	2.73	1.94	1.69
	甲苯	-	0.01	-	-	-
	二丙基二硫醚	0.72	-	0.42	0.50	0.94
	烯丙基戊基醚	0.06	-	0.02	-	-
	甲基丙烯基二硫醚	-	0.15	-	-	-
	苄丁醚	-	0.12	0.12	0.08	-
	苄基乙基醚	-	-	0.02	-	-
	3-乙烯基-3,6-二氢-1,2-二硫醚	-	-	0.36	-	-
	二烯丙基四硫醚	2.14	2.28	3.20	7.07	2.17
酮类	左旋香芹酮	0.18	0.22	0.12	0.16	0.14
	2',6'-二羟基苯乙酮	0.15	-	-	0.05	-
	2-十一烷酮	0.50	-	-	-	-

表2(续)

种类	化合物名称	相对含量/%				
		野山椒	小米辣	美人椒	二荆条	墨西哥辣椒
酮类	2-羟基-4,6-二甲氧基苯乙酮	2.43	3.16	2.98	-	-
	2-羟基环十五烷酮	-	0.13	-	-	0.02
	1,7,7-三甲基降冰片烷-2,5-二酮	-	-	0.13	-	-
	$\beta$ -二氢紫罗兰酮	-	-	0.12	-	-
	(4-氨基苯基)(2-甲基哌啶-1-基)甲基酮	-	-	-	0.23	-
	己酮	0.05	-	-	-	-
	4-羟基-3-甲基丁醛	0.03	-	-	-	0.05
醛类	苯乙醛	0.13	0.08	0.05	0.11	0.04
	(E)-(3,3-二甲基环己亚基)-乙醛	0.16	0.20	0.11	0.16	0.21
	反式-2-戊烯醛	-	0.01	0.01	-	-
	正己醛	-	0.01	0.01	-	-
	十六醛	-	0.39	-	-	-
	4-异丙基苯甲醛	-	0.05	-	-	-
	2,6,10-三甲基-9-烯-十一醛	-	0.46	-	-	-
	棕榈醛二异戊醛缩醛	-	0.39	-	-	-
	2-丁烯醛	-	-	0.02	-	0.04
	水芹醛	-	-	-	0.06	-
酸类	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	-	-	-	0.05	-
	庚醛	-	-	-	-	0.02
	2-庚烯醛	-	-	-	-	0.02
	正十五碳醛	-	-	-	0.05	-
	乙酸	1.31	0.36	0.58	3.57	4.14
	二甲基丁酸	-	0.02	0.02	0.01	0.05
	2-2-(5,6-二甲基-1H-苯并咪唑-2-ylthio)-N-甲基乙酰氨基苯甲酸	0.09	-	-	-	-
	己酸	-	0.20	-	-	-
	壬酸	-	0.08	0.14	-	-
	葵酸	0.45	-	-	0.47	0.64
其他类	豆蔻酸	-	0.09	-	-	-
	9,12,15-十八碳二烯酸	-	0.26	-	-	-
	2-氨基-N-羟基苯甲酰胺	0.03	0.20	-	-	-
	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-萘	0.09	-	-	-	-
	2-甲氧基十氢萘	-	-	0.32	-	-
	二烯丙基二硫化物	0.51	0.24	1.84	3.09	1.17
	1-甲基-丙烯二硫	0.12	0.32	0.45	0.12	0.19
	6,7-二甲基-3,5,8,8a-四氢-1H-2-苯并吡喃	-	0.08	0.14	-	-

注: -为未检出。

### (1) 烃类物质

烯烃类物质阈值较低, 且是辣椒原料风味物质中种类最多、含量相对较高的一类化合物, 对辣椒的风味起着重要作用<sup>[13]</sup>, 能赋予腌制食品特别的水果香味、木香等。在5种泡辣椒中, 烃类物质均为种类最多的挥发性物质; 野山椒、小米辣、美人椒和墨西哥辣椒的烃类物质相对含量最高。不同样品中烃类物质的种类及含量均存在差异, 从而使泡辣椒的风味也存在差异。5种泡辣椒均含有(4aS,9aR)-3,5,5-三甲基-9-亚甲基-2,4A,5,6,7,8,9,9A-八氢-1H-苯并环轮烯、1,3-二甲基-4-乙基苯、1-丙烯、蒎烯、水芹烯、月桂烯、松油烯、罗勒烯、萜品油烯和雪松烯。蒎烯能够赋予泡辣椒蜂蜜味及木香香味<sup>[20]</sup>, 泡美人椒产生的蒎烯含量最多, 为2.51%, 泡小米辣

产生的蒎烯仅有0.18%, 松油烯能够提供柑橘香味, 美人椒和二荆条中相对含量略高于其他品种, 分别为4.85%和4.52%。烷烃类物质通常香气较弱<sup>[21]</sup>, 不作为泡辣椒的香味物质, 在5种泡辣椒中相对含量最高的是野山椒, 达21.59%; 最低的是美人椒, 仅有2.10%。

### (2) 酯类物质

酯化反应是辣椒腌制过程中的主要化学反应之一<sup>[22]</sup>, 低分子质量的酯类物质能赋予发酵食品芳香气味或特定水果香味<sup>[23]</sup>, 与发酵食物的诱人香气具有显著关系。5种泡辣椒酯类物质的种类和数量有一定的差异。其中, 二荆条含量最高, 达36.43%, 2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯最多, 达20.63%; 野山椒、小米辣、美人椒和墨

西哥辣椒的酯类物质种类和相对含量仅次于烃类物质。泡墨西哥辣椒酯类物质相对含量最低,为29.74%,其中2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯含量最高,达16.81%。乙酸香叶酯具有薰衣草和玫瑰香气,5种泡辣椒均含有,其中美人椒相对含量最高,达4.31%,其次为墨西哥辣椒、小米辣、二荆条和野山椒。甲酸己酯具有果香和苹果味<sup>[19]</sup>,除了墨西哥辣椒,在其他4种泡辣椒中均含有,在野山椒中相对含量最高,为0.30%。乙酸乙酯具有菠萝味和香蕉味<sup>[24]</sup>,仅在小米辣中含有,相对含量为0.16%。

### (3) 醇类物质

醇类物质在5种泡辣椒中的含量仅次于烃类物质和酯类物质。醇类物质能够赋予产品特定的花香和水果香味<sup>[25]</sup>,产生轻快而柔和的香气<sup>[26]</sup>。小部分醇类由于感官阈值较低,因此对泡辣椒的整体风味贡献较大<sup>[27]</sup>。5种辣椒发酵后产生的醇类物质种类和相对含量存在一定的差异,其相对含量最高的为二荆条,达17.80%,其次为墨西哥辣椒、小米辣、野山椒和美人椒。5种泡辣椒均含有丁二醇、松油醇、芳樟醇、橙花醇和(-)-4-萜品醇。二荆条中(-)-4-萜品醇相对含量最高,占11.49%。芳樟醇能赋予泡辣椒花香、木香味等气味,在小米辣中相对含量最高为0.34%。橙花醇赋予泡辣椒特殊的柑橘香,在二荆条中相对含量最高,为1.10%。金合欢醇具有独特的百合花香味<sup>[20]</sup>,仅在小米辣中含有,相对含量为0.17%。

### (4) 醛、酮、酸、醚类物质

醛、酮、酸类等物质,由于其阈值不同,也是泡辣椒风味成分中不可或缺的物质。醛类物质通常呈现果香及花香味<sup>[28]</sup>,香味浓厚,在小米辣中相对含量最高,为1.59%,其次为二荆条、墨西哥辣椒和野山椒,美人椒中含量最低;酮类物质通常呈现花香味,且香味持久,同样在小米辣中相对含量最高,为3.51%,其次为美人椒、野山椒和二荆条,墨西哥辣椒中含量最低;酸类物质在赋予食品酸味的同时还能提供香气。5种泡辣椒中,墨西哥辣椒中酸类物质相对含量最高,为4.83%,这与电子舌检测结果一致,其中,乙酸相对含量最高,为4.14%,说明墨西哥辣椒在腌制过程中容易被微生物利用发酵产酸,其次为二荆条,而野山椒、美人椒和小米辣中酸类物质相对含量较低。5种样品中共检出7种醚类物质,二烯丙基四硫醚是大蒜提取液中的一种有效成分,具有独特的生理药理活性<sup>[29-30]</sup>,在所有样品中均含有,二荆条中相对含量最高,为7.07%。

### (5) 其他类物质

样品中检测到二烯丙基二硫化物和1-甲基-丙烯二硫两类硫化物,且在5种泡辣椒中均含有。硫化物在洋葱和大蒜中含量居多,通常呈现蔬菜香味<sup>[13]</sup>,在辣椒腌制后,与其他挥发性物质共同形成了独特的风味。二烯丙基二硫化物在二荆条中相对含量最高,为3.09%,1-甲基-丙烯二硫在美人椒中相对含量最高,为0.45%。

#### 2.2.3 不同品种泡辣椒中挥发性物质的主成分分析

对5种泡辣椒的挥发性物质进行主成分分析,以泡辣

椒种类为变量,所得散点图见图3。由图3可知,5种泡辣椒的挥发性物质之间存在一定的差异,说明泡辣椒种类对挥发性物质影响较大。在主成分分析图中,野山椒和小米辣较为接近,说明两种样品之间挥发性风味物质差异相对其他品种较小,在电子舌的分析中也有相似的结果。

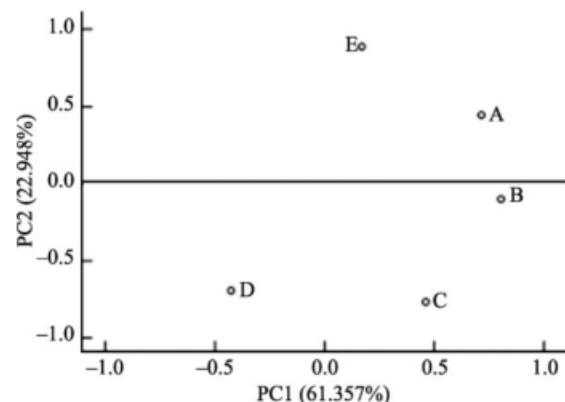


图3 5种泡辣椒样品的挥发性主成分分析图

Fig.3 Volatile principal component analysis diagram of 5 kinds of pickled peppers samples

选取特征值大于1的成分为主成分,得到3个主成分。样品中8类挥发性物质主成分的方差贡献值见表3。3个主成分的方差累计贡献率达97.171%(大于90%<sup>[31]</sup>),可见3个主成分能够充分解释原有的所有挥发性物质的成分信息。因此选择这3个主成分进行风味品质分析。

表3 5种泡辣椒样品中8类挥发性物质主成分的方差贡献值  
Table 3 Variance contribution values of principal components of 8 volatile substances in 5 kinds of pickled peppers samples

主成分	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
1	4.909	61.357	61.357
2	1.836	22.948	84.305
3	1.029	12.866	97.171

表4和图4分别为样品中8类挥发性物质主成分载荷矩阵和主成分分析图。结合表3可知,PC1的方差贡献率为61.357%,主要反映醚类、烃类、其他类、醇类和酯类的变异信息,且PC1与烃类呈负相关,其余4类风味物质呈正相关;PC2的方差贡献率为22.948%,主要反映酸类和酮类香气成分的变异信息,与酸类呈负相关,与酮类呈正相关;PC3的方差贡献率为12.866%,主要反映醛类的变异信息,与其呈正相关。由于PC1能够概括大部分香气成分信息,影响其化合物可作为主要风味化合物,所以推测醚类、烃类、其他类、醇类和酯类这5类风味物质是导致不同品种泡辣椒风味差异化的主要影响因素。

**表4 5种泡辣椒样品中8类挥发性物质主成分载荷矩阵**  
**Table 4 Principal component loading matrix of 8 kinds of volatile substances in 5 kinds of pickled peppers samples**

类别	主成分		
	PC1	PC2	PC3
醚类	0.979	0.109	0.171
烃类	-0.953	-0.257	-0.156
其他	0.876	0.335	-0.089
醇类	0.822	-0.259	0.454
酯类	0.816	0.569	-0.081
酸类	0.529	-0.839	-0.130
酮类	-0.647	0.741	0.095
醛类	-0.486	-0.052	0.854

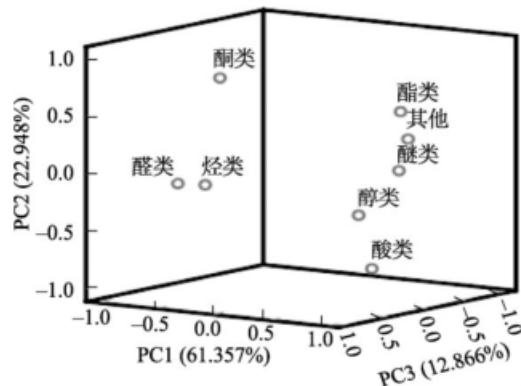


图4 5种泡辣椒中8类挥发性风味物质主成分分析图

Fig.4 Principal component analysis diagram of 8 kinds of volatile substances in 5 kinds of pickled peppers samples

### 3 结论与讨论

本研究采用电子舌结合HS-SPME-GC-MS技术对四川常见的5个不同品种泡辣椒的滋味和挥发性成分进行了分析检测。结果表明,电子舌结合主成分分析能够对5种泡辣椒进行有效的识别和区分,且各样品之间存在明显的差异。HS-SPME-GC-MS共鉴定出173种物质,其中,烃类、酯类和醇类物质种类和相对含量较高,是构成泡辣椒的主体风味物质。不同品种泡辣椒的挥发性风味物质种类和含量不相同,野山椒、小米辣、美人椒和墨西哥辣椒中烃类物质相对含量最高,其次为酯类和醇类物质,二荆条中酯类物质相对含量最高,其次为烃类和醇类物质。酮类和醛类物质在小米辣中相对含量高于其他品种。墨西哥辣椒中的酸类物质相对含量高于其他品种。挥发性物质的主成分分析结果显示泡辣椒种类对挥发性物质影响较大,其中野山椒和小米辣含有较为相近的风味成分,这与电子舌分析结果一致。推测不同品种泡辣椒风味差异化的主要影响因素为醚类、烃类、其他类、醇类和酯类这5类风味物质。

在相同发酵条件下制作的不同泡辣椒的滋味和挥发性风味物质存在一定差异,主要由不同的辣椒品种引起。研究结果为泡辣椒在川式菜肴中的合理应用提供了客观、科学的理论依据和参考。

### 参考文献

- [1] XAVIER AAO, PEREZ-GALVEZ A. Peppers and chilies [J]. Encycl Food Health, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-12-384947-2.00533-X
- [2] 张森, 李燮昕, 贾洪峰, 等. 电子舌对食醋品质鉴定及区分的研究[J]. 中国调味品, 2012, (8): 1-3.
- [3] ZHANG M, LI XX, JIA HF, et al. Detecting and classification of vinegar using an electronic tongue [J]. China Cond, 2012, (8): 1-3.
- [4] 张森, 李燮昕, 贾洪峰, 等. 电子舌在鲜榨橙汁掺假识别中的应用研究 [J]. 食品与机械, 2013, 31(6): 92-94.
- [5] GHOSH A, TUDU B, TAMULY P, et al. Prediction of theaflavin and thearubigin content in black tea using a voltammetric electronic tongue [J]. Chem Intel Lab Syst, 2012, 116(7): 57-66.
- [6] 王银诚, 袁海波, 李佳, 等. 基于电子舌技术的红茶滋味品质评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(1): 195-200.
- [7] WANG YC, YUAN HB, LI J, et al. Evaluation of taste quality of black tea based on electronic tongue technology [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(1): 195-200.
- [8] 刘建林, 孙学颖, 张晓蓉, 等. GC-MS结合电子鼻/电子舌分析发酵羊肉干风味成分[J]. 中国食品学报, 2021, 21(5): 348-354.
- [9] LIU JL, SUN XY, ZHANG XR, et al. Analysis of flavor components of fermented mutton jerky by GC-MS combined with electronic nose/electronic tongue [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2021, 21(5): 348-354.
- [10] 刘鑫, 朴春香, 鞠铭, 等. 基于SPME-GC-MS、电子鼻、电子舌技术联用对不同替代盐干腌火腿风味成分表征[J]. 食品科学, 2022, 43(6): 246-256.
- [11] LIU X, PIAO CX, JU M, et al. Characterization of flavor components of different alternative salt-cured hams based on SPME-GC-MS electronic nose and electronic tongue technology [J]. Food Sci, 2022, 43(6): 246-256.
- [12] 王宁宁, 冯美琴, 孙健. 低钠复合盐对发酵香肠理化特性及风味的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 1-7.
- [13] WANG NN, FENG MQ, SUN J. Effect of low-sodium salt mixture on physicochemical properties and flavor of fermented sausage [J]. Food Sci, 2021, 42(16): 1-7.
- [14] 周思敏, 于森, 孙二娜, 等. 基于电子鼻与电子舌建立牛奶货架期预测模型[J/OL]. 食品科学: 1-10. [2022-03-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210726.1721.008.html>
- [15] WU SM, YU M, SUN ERN, et al. The establishment of shelf life prediction model of milk based on electronic nose and electronic tongue [J]. Food Sci: 1-10. [2022-03-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210726.1721.008.html>
- [16] 吴从元, 王俊, 韦真博, 等. 电子舌预测不同体积分数牛奶的表现粘度[J]. 农业工程学报, 2010, 26(6): 226-230.
- [17] WU CY, WANG J, WEI ZB, et al. Prediction of apparent viscosity of milk with different volume fraction using electronic tongue [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2010, 26(6): 226-230.
- [18] 贾洪峰, 梁爱华, 何江红, 等. 电子舌对啤酒的区分识别研究[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 252-255.
- [19] JIA HF, LIANG AIH, HE JH, et al. Discrimination of beer by electronic tongues [J]. Food Sci, 2011, 32(24): 252-255.
- [20] 刘树萍. 电子鼻和电子舌技术在排骨汤风味评价中的应用[J]. 肉类研究, 2018, 32(1): 58-63.
- [21] LIU SP. Electronic nose and electronic tongue for flavor evaluation of pork chop soup [J]. Meat Res, 2018, 32(1): 58-63.
- [22] 陆宽, 王雪雅, 孙小静, 等. 电子鼻结合顶空SPME-GC-MS联用技术分析贵州不同品种辣椒发酵后挥发性成分[J]. 食品科学, 2018, 39(4):

- 199–207.
- LU K, WANG XY, SUN XJ, et al. Analysis of the volatile components of fermented hot pepper from different varieties grown in Guizhou by electronic nose combined with SPME-GC-MS [J]. Food Sci, 2018, 39(4): 199–207.
- [14] 樊艳, 李浩丽, 郝怡宁. 基于电子舌与 SPME-GC-MS 技术检测腐乳风味物质[J]. 食品科学, 2020, 41(10): 222–229.
- FAN Y, LI HL, HAO YN. Analysis of characteristic flavor compounds of fermented bean curd using electronic tongue and solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Sci, 2020, 41(10): 222–229.
- [15] 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): 256–259.
- LIU J, CHEN J, SUN WB, et al. Analysis of volatile components in fermented chili pepper by HS-SPME-GC-MS [J]. Food Sci, 2011, 32(24): 256–259.
- [16] 蓬桂华, 王水平, 李文馨, 等. 25个干辣椒品种色、香、味品质差异评价[J]. 食品工业科技, 2021, 42(8): 242–248.
- PENG GH, WANG YP, LI WX, et al. Differences and comprehensive of color, aroma and taste quality of 25 dry pepper varieties [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(8): 242–248.
- [17] ZHANG N, SUN BG, MAO XY, et al. Flavor formation in frying process of green onion (*Allium fistulosum* L.) deep-fried oil [J]. Food Res Int, 2019, 121: 296–306.
- [18] 谢靓丽, 蒋立文, 涂彬, 等. 电子舌-固相微萃取-气相色谱-质谱联用比较3种不同干燥方式对浏阳豆豉品质的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(22): 92–98.
- XIE L, JIANG LW, TU B, et al. Comparison of the effects of three different drying methods on the quality of Liuyang Douchi as analyzed by electronic tongue and SPME-GC-MS [J]. Food Sci, 2016, 32(21): 92–98.
- [19] 刘亚, 蓝玉雪. 不同煮制时间的近江牡蛎煮制液的风味分析与评价[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(3): 83–88.
- LIU Y, LAN YX. Flavor analysis and evaluation of *Ostrea rivularis* soup at different boiling time [J]. Food Ferment Ind, 2013, 39(3): 83–88.
- [20] LAURA C, FELIPE AJ, JUAN C. Characterisation of aroma active compounds of Spanish saffron by gas chromatography-olfactometry: Quantitative evaluation of the most relevant aromatic compounds [J]. Food Chem, 2011, 127(4): 1866–1871.
- 田维芬, 周君, 明庭红, 等. 基于电子鼻和 GC-MS 的不同品牌橄榄油挥发性风味物质研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(7): 285–292.
- TIAN WF, ZHOU J, MING TH, et al. Analysis of volatile flavor components from different regions of olive oil by electronic nose and gas chromatography technology [J]. Sci Technol Food Ind, 2017, 38(7): 285–292.
- [22] 唐鑫, 夏延斌, 吴灿. 辣椒汁发酵过程中挥发性成分的变化[J]. 食品科学, 2014, 35(16): 197–201.
- TANG X, XIA YB, WU C. Analysis of volatile components in hot pepper juice during fermentation [J]. Food Sci, 2014, 35(16): 197–201.
- [23] 张郁松. 接种乳酸菌发酵泡辣椒工艺研究[J]. 中国调味品, 2021, 46(1): 101–104.
- ZHANG YS. Study on fermentation technology of pickled pepper by *Lactobacillus* [J]. China Cond, 2021, 46(1): 101–104.
- [24] XIAO ZB, ZHU JC, FENG T, et al. Comparison of volatile components in Chinese traditional pickled peppers using HS-SPMEGC-MS, GC-O and multivariate analysis [J]. Nat Prod Res, 2010, 24(20): 1939–1953.
- [25] 姚芳, 赵延胜, 王海蓝, 等. 银杏果酶解发酵前后风味成分的变化及主成分分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(6): 251–263.
- YAO F, ZHAO YS, WANG HL, et al. Changes and principal component analysis of flavor components in ginkgo seed before and after enzymolysis-fermentation [J]. Mod Food Sci Technol, 2021, 37(6): 251–263.
- [26] 宋磊, 杜娟. 国内外肉类及其制品加工研究现状及进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 29(9): 5288–5293.
- SONG L, DU J. Current status and advances of domestic and international processing of meat and its products [J]. J Food Saf Qual, 2018, 29(9): 5288–5293.
- [27] 杨峰, 巫朝华, 范大明, 等. 四川泡椒对鲢鱼鱼糜凝胶风味特性的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(16): 152–157.
- YANG F, WU CH, FAN DM, et al. Effect of Sichuan pickled peppers on flavor characteristics of silver carp surimi gel [J]. Food Sci, 2017, 38(16): 152–157.
- [28] ZHAO Q, HO CT, HUANG QR. Effect of ubiquinol-10 on citral stability and off-flavor formation in oil-in-water (O/W) nano emulsions [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(31): 7462–7469.
- [29] WIBOWO S, GRAUWET T, GEDEFA GB, et al. Quality changes of pasteurised mango juice during storage [J]. Food Res Int, 2015, 78: 396–409.
- [30] XIAO YS, XIONG T, PENG Z, et al. Correlation between microbiota and flavours in fermentation of Chinese Sichuan Paocai [J]. Food Res Int, 2018, 114: 123–132.
- [31] PERESTRELO R, BARROS AS, ROCHA SM, et al. Optimisation of solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry based methodology to establish the global volatile signature in pulp and skin of *Vitis vinifera* L. grape varieties [J]. Talanta, 2011, 85(3): 1483–1493.

(责任编辑: 张晓寒 郑丽)

### 作者简介



张森, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品加工与检测技术。

E-mail: woshizm-520@163.com



贾洪峰, 硕士, 教授, 主要研究方向为食品分析与检测技术。

E-mail: jiahongfeng\_cq@163.com