

接种耐盐植物乳杆菌对不同盐渍程度发酵辣椒挥发性成分的影响

谢 靛^{1,2}, 李梓铭^{1,2}, 蒋立文^{2,3,*}

(1. 湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南 长沙 410128; 2. 食品科学与生物技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410128; 3. 湖南省发酵食品工程技术研究中心, 湖南 长沙 410128)

摘 要: 用顶空固相微萃取的方法预处理盐渍辣椒样品, 结合气相色谱-质谱联用仪, 分析未接种和已接种耐盐植物乳杆菌在质量分数10%和质量分数20%盐渍辣椒的挥发性成分, 4组样品共检出194种挥发性成分, 共有成分27种。种类数: 已接种质量分数20%盐渍辣椒(94种) > 已接种质量分数10%盐渍辣椒(92种) > 未接种质量分数10%盐渍辣椒(83种) > 未接种质量分数20%盐渍辣椒(78种); 挥发性成分总相对含量: 已接种质量分数20%盐渍辣椒(75.63%) > 已接种质量分数10%盐渍辣椒(66.89%) > 未接种质量分数10%盐渍辣椒(66.43%) > 未接种质量分数20%盐渍辣椒(53.31%)。盐渍辣椒中的挥发性香气物质主要包括醇类、酸类、酯类、醛酮类和烷烃类等众多复杂的香气成分, 接种耐盐优势菌种后挥发物质种类、相对含量明显增加, 有助于盐渍辣椒香味物质形成。

关键词: 盐渍辣椒; 挥发; 香气物质; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用

Effect of Salt-Tolerant *Lactobacillus* Incubation on Volatile Components in Pickled Pepper with Different Salinities

XIE Jing^{1,2}, LI Ziming^{1,2}, JIANG Liwen^{2,3,*}

(1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2. Hunan Province Key Laboratory of Food Science and Biotechnology, Changsha 410128, China;

3. Fermented Food Engineering and Technology Research Center of Hunan Province, Changsha 410128, China)

Abstract: The volatile components of salted chili samples with a salinity between 10% and 20% before and after fermentation with salt-tolerant lactobacilli were analyzed by headspace solid phase micro extraction (SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Totally 194 volatile substances belonging to 27 chemical classes were identified in four samples. A total of 94 volatile compounds were identified in lactobacilli-fermented pepper with a salinity of 20%, 92 compounds in fermented pepper with a salinity of 10%, 83 compounds in non-fermented pepper with a salinity of 10%, and 78 compounds in non-inoculated pepper with a salinity of 20%. The total contents of volatile substances in these four samples were 75.63%, 66.89%, 66.43% and 53.31%, respectively. The main volatile aroma components of salted pepper included alcohols, acids, esters, aldehydes, ketones and alkanes and fermentation with salt-tolerant lactobacilli could increase significantly the types and quantities of volatile compounds, which contributed to the formation of pickled pepper flavor.

Key words: salted pepper; volatile; aroma substances; headspace solid phase micro extraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS201.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)16-0163-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201516030

剁辣椒是中国传统的风味调味品^[1], 其味道鲜美, 且具有促进食欲、解腻、助消化等保健功效^[2-3]。传统的发酵辣椒是利用附着在辣椒表面的微生物(主要是乳酸菌)发酵, 同时配合大量食盐的高渗透压作用抑制杂菌的生长。当下企业大多以自然发酵为主^[4], 其微生物均来

自自然界, 随机性、偶然性因素极大, 极易发生杂菌污染, 产生有害的物质^[5-6]。研究表明, 在传统工艺中存在的优势有益菌, 往往能加速促进食品风味的形成, 缩短发酵时间, 能够弥补生产中不易控制的缺陷, 克服对环境污染和发酵周期长所带来的问题, 使产品更具有竞争

收稿日期: 2015-03-03

基金项目: 全国大学生创新研究项目(SCX1220)

作者简介: 谢靛(1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术。E-mail: 1595255945@qq.com

*通信作者: 蒋立文(1968—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品生物技术。E-mail: 1024305380@qq.com

力^[7-8]。李梓铭等^[9]通过改良的高盐MRS培养基进行初步筛选,得到在质量分数18%的培养基中正常生长的两株耐盐菌株Ly-2和Ly-4,并经过16S rDNA进一步鉴定为植物乳杆菌。基于此实验,将经过筛选改良的耐盐优势菌Ly-2和Ly-4作为发酵菌种。

食品香气成分分析应用最广泛的技术是顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(headspace solid phase microextraction-gas chromatography and mass spectragraphy, HS-SPME-GC-MS)联用法。SPME法过程简单、方便快捷、不需要有机溶剂^[10],并且还是集采样、萃取、浓缩及进样于一体的^[11]。如今该技术已经被广泛的应用于农药^[12]、食品^[13-14]和园艺产品^[15-17]的香气测定。本研究拟采用HS-SPME-GC-MS法通过比较质量分数10%、20%盐渍辣椒接种前后发酵风味挥发性成分的变化,探究耐盐优势菌对辣椒发酵风味的影响,为此耐盐优势菌成为工业化生产菌种提供理论支持,并为盐渍辣椒发酵的综合应用提供理论基础参考。

1 材料与方法

1.1 材料与菌种

材料:辣椒品种为朝天椒,又称大冲辣椒,原产于湖南省郴州市临武县金江镇大冲乡,购于长沙市马王堆菜市场,水分含量71%;食盐(食用级) 湖南省湘衡盐化有限责任公司。

菌种:通过改良的高盐MRS培养基进行筛选,在质量分数18%的培养基中正常生长的2株耐盐菌株Ly-2和Ly-4。菌株经16S rDNA鉴定为植物乳杆菌。

1.2 仪器与设备

SW-CJ超净工作台 上海新苗器械制造有限公司; LDZX-50KBS立式压力蒸汽灭菌锅 上海伸安医疗器械厂; DF-101S集热式磁力搅拌器 金坛市医疗仪器厂; LC-20AT GC-MS联用仪 日本岛津公司; SPME装置(包括手柄、导向杆)、SPME进样器 上海安谱科学仪器有限公司; TP-213电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司。

1.3 方法

1.3.1 接种

选择以盐为单因素,选择以质量分数10%、20%的盐渍辣椒作为实验对象,在MRS培养液中已经活化24 h的Ly-2和Ly-4各取50 mL,移入150 mL锥形瓶中,按照盐渍辣椒量的体积分数2%接种,未接种的盐渍辣椒作为空白对照组,静置于37℃恒温培养箱内进行发酵。

1.3.2 盐渍辣椒打浆

加入蒸馏水使发酵好的辣椒与水的体积比为1:1,打浆处理,快速密封,备用。

1.3.3 挥发性成分的提取

萃取头的老化:在开始操作SPME之前,必须对萃取头进行活化,活化的目的是去除杂质对实验结果的影响。参考文献[18-20]的萃取头选用,将二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS) 50/30 μm萃取头在270℃的条件下活化1 h左右,直至色谱检测图中没有出现干扰峰为止。

1.3.4 挥发性成分的检测

1.3.4.1 SPME条件

取5 g利用打浆机打成匀浆辣椒样品,加至20 mL的顶空进样瓶中,用铝帽与密封垫进行密封,密封后在70℃条件下利用磁力搅拌器预热10 min,在推出纤维头之前,要先将已活化的萃取头穿过隔垫插入顶空进样瓶内,露出纤维头距离样品液面约10 mm,顶空吸附时间40 min,插入GC进样口解吸5 min。利用GC-MS分析完成萃取的发酵辣椒挥发性成分,利用已知物质的MS与分析所得的MS进行比较。

1.3.4.2 GC条件

DB-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);载气:高纯氦气(99.999%);流速1.0 mL/min;进样口温度为250℃;不分流进样。升温程序:柱温45℃,保持1 min,以5℃/min速率升温至290℃,最后保持2 min。

1.3.4.3 MS条件

电子电离源;温度200℃;发射电流150 μA;倍增器电压1 037 V;萃取头接口温度220℃;电子能量70 eV;质量扫描范围45~500 u。

定性分析:将检测信息用NIST 08s.LIB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(相似度指不小于80)。

定量分析:采用峰面积归一化法计算各种成分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 盐渍辣椒挥发性成分分析

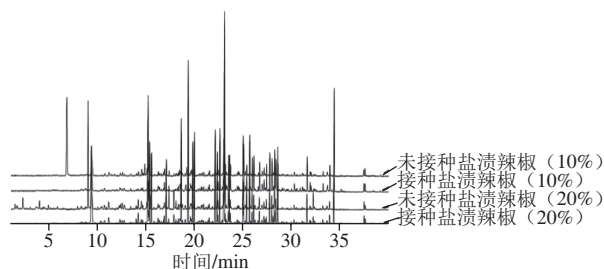


图1 盐渍辣椒中挥发性成分的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion current chromatogram of volatile components in salted pepper samples

用SPME法预处理盐渍辣椒样品, 结合GC-MS, 得到GC-MS总离子流色谱图, 如图1所示。通过HS-SPME-GC-MS联用仪器检测的挥发性产物分析如表1所示。

表 1 不同盐渍辣椒的挥发性成分
Table 1 Volatile components in salted pepper samples with different salinities

序号	挥发性成分	相对含量			
		质量分数 10%盐渍	已接种质量 分数10%盐渍	质量分数 20%盐渍	已接种质量 分数20%盐渍
	酸类	5.45	3.38	5.08	13.34
1	(E)-11-二十烯酸				0.20
2	10-顺-十七碳烯酸	0.11	0.07		
3	15-羟基十酸			0.27	
4	2-异丙基-5-甲基己酯乙酸	0.18			0.46
5	3-癸烯酸		0.07		
6	十八碳酸	0.13			
7	蓖麻油酸		0.14		
8	反-13-十八碳烯酸				4.93
9	反-2-壬烯酸			0.20	
10	癸酸	0.29	0.14	0.07	2.26
11	己酸				0.32
12	壬二氯乙酸				0.23
13	壬二酸	0.22			
14	壬酸				2.57
15	壬烯酸		0.17		
16	十一酸		0.02		
17	顺-4-癸烯酸		1.29	0.11	0.12
18	顺-十八碳烯酸			0.22	0.21
19	辛酸				0.23
20	亚油酸	1.35		2.51	
21	乙基-9-癸烯酸	0.47			
22	乙酸		0.06		
23	硬脂酸			1.60	
24	月桂酸				0.07
25	正十五酸	2.38	1.01		1.49
26	棕榈酸	0.32	0.41	0.10	
	酯类	33.72	16.92	23.52	16.99
27	(Z)-己酸-3-己烯酯			0.09	2.43
28	(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸乙酯	2.21	1.33	2.06	4.77
29	1-二十二烷酸甘油酯		0.17		0.20
30	2-甲基丁酸苯甲酯			0.21	
31	2-甲基丁酸己酯	0.24	0.27	0.22	
32	3-甲基丁酸环己基酯			0.27	
33	3-甲基丁酸己酯	0.25			0.08
34	9-十八碳烯酸2-(十八烷氧基)乙基酯	0.29			
35	9-十六碳烯酸乙酯	0.91	0.23	0.32	0.09
36	n-戊酸cis-3-己烯-1-基酯		0.84		
37	Z-3-甲基丁酸-3-己烯酯				0.52
38	苯甲酸乙酯	2.52	0.10		0.12
39	苯甲酸异戊酯		0.04		
40	苯乙酸乙酯				0.06
41	醋酸辛酯		0.06		
42	丁酸己酯	0.76	0.07	0.41	0.08
43	二甲基丁酸叶醇酯			0.06	
44	反-4-癸烯酸乙酯		0.15		
45	反油酸乙酯	0.10	0.09	1.51	0.35
46	庚酸乙酯			0.14	0.29
47	癸酸3-甲基丁酯	0.60	1.67	0.08	2.62
48	癸酸己酯	0.20	0.53	0.09	0.16
49	癸酸乙酯			0.28	0.86
50	癸酸酯		0.06		

续表1

序号	挥发性成分	相对含量				%
		质量分数 10%盐渍	已接种质量 分数10%盐渍	质量分数 20%盐渍	已接种质量 分数20%盐渍	
51	环十五内酯	0.22				
52	己酸丁酯		0.14			
53	己酸己酯	14.22	2.53	0.28	0.14	
54	己酸异戊酯				0.36	
55	壬酸乙酯	0.12	0.17	0.21	0.39	
56	壬酸异戊酯	0.17	0.27	2.30	0.09	
57	肉豆蔻醛				0.11	
58	三反油酸甘油酯	0.11				
59	十七酸乙酯	1.67	0.95			
60	十七烷酸十七烷酯		0.21			
61	十三烷酸乙酯	0.45		0.27		
62	十四酸乙酯	1.03	0.22	0.14	0.08	
63	十五酸乙酯	0.77	2.13	0.44	0.14	
64	十一酸乙酯		0.09	0.71	0.01	
65	水杨酸甲酯	0.16	0.22	0.36	0.41	
66	水杨酸乙酯	0.26	0.07	0.10	0.08	
67	顺-7-十四烯醛	0.35				
68	顺-11,14-二十碳二烯酸甲酯		0.58			
69	顺-3-己烯醇-2-甲基丁酸酯		2.49		0.02	
70	顺-3-己烯醇苯甲酸酯		0.09			
71	戊酸苄酯		0.08		0.10	
72	烯虫丙酯	2.91				
73	辛酸3-甲基丁酯				0.08	
74	辛酸乙酯			0.71	0.29	
75	溴化香叶酯			8.49	0.10	
76	亚油酸乙酯				0.10	
77	乙酸苯乙酯	0.26				
78	乙酸十二烯基酯	0.44	0.12	0.12		
79	乙酸紫罗兰酯			0.20		
80	乙酰乙酸异戊酯			0.20		
81	异丁酸己酯	0.34	0.25			
82	异戊酸苯甲酯	1.34				
83	异戊酸己酯			0.45	0.08	
84	异戊酸叶醇酯			0.13		
85	硬脂酸乙酯	0.39	0.11		0.10	
86	油酸乙酯		0.08	0.39		
87	月桂酸乙酯		0.05	0.20		
88	正己酸乙酯	0.31	0.09	0.15	0.32	
89	正戊酸己酯		0.09	1.74	0.12	
90	棕榈酸甲酯	0.12	0.08		0.02	
91	棕榈酸乙酯		0.20	0.19	1.22	
醇类						
92	(+)-匙叶桉油烯醇	3.11	6.61	1.36	7.18	
93	2-癸炔-1-醇	0.17			2.52	
94	2-甲基-十六醇				0.19	
95	2-乙基己醇		3.93			
96	3,7,11-三甲基十二醇	0.53				
97	3,7-二甲基-1-辛醇	0.25				
98	3-癸炔-2-醇		0.29			
99	苯乙醇		0.09			
100	苄醇		0.14		0.12	
101	反-2-十一烯醇			0.81		
102	反-2-癸烯醇	0.11				
103	反-橙花叔醇	0.16	0.06	0.13	1.71	
104	芳樟醇				0.17	

续表1		%			
序号	挥发性成分	相对含量			
		质量分数 10%盐渍	已接种质量 分数10%盐渍	质量分数 20%盐渍	已接种质量 分数20%盐渍
105	甘油二十二烷醇				0.13
106	喇叭茶醇			0.25	2.03
107	十九烷醇				0.12
108	十七醇		1.69		
109	四氢薰衣草醇	0.10			
110	亚麻醇			0.08	
111	叶绿醇	1.79	0.25	0.09	0.19
112	异辛醇		0.16		
	醛酮类	15.56	14.86	8.55	10.06
113	(Z)-2-壬烯醛			0.58	
114	(Z)-9-十六碳烯醛		0.63		0.07
115	16 α -甲基-17-羟孕酮			1.25	
116	2,4-癸二烯醛			0.27	
117	2,6,10-三甲基-9-烯-十一醛	2.18	0.07	0.57	1.58
118	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-羧醛				0.07
119	4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁酮			0.32	
120	9,17-十八碳二烯醛	4.05	2.14		0.02
121	9-十八烯醛	0.13	0.20		
122	9-十八烯醛, (9Z)-	0.95			
123	9-十六碳烯酸乙酯				0.22
124	α -紫罗酮	1.12	0.12	0.10	0.15
125	β -紫罗酮	0.18		0.19	0.04
126	安非拉酮		0.16		
127	苯甲醛		0.07		1.43
128	苯乙醛		0.14		
129	二氢- α -紫罗兰酮		0.07		0.16
130	二氢- β -紫罗兰酮	0.08	0.67	0.98	
131	反,顺-2,6-壬二烯醛			1.53	
132	反-2-辛烯醛				4.67
133	反-2,4-癸二烯醛	0.28			
134	反-2-壬烯醛	0.24	0.73		0.08
135	癸烯醛		1.71		
136	壬醛		0.33	0.22	
137	肉豆蔻醛	0.23	0.09	1.09	0.46
138	十八(烷)醛	0.18			
139	十二醛	0.1	2.17	0.64	
140	十三醛	0.15			
141	十四烷-2-酮	4.60	5.56	0.81	0.88
142	视黄醛				0.15
143	顺-11-十六碳醛				0.08
144	香茅醛	1.09			
	烯烃	2.07	5.25	1.26	2.76
145	(+)- α -长叶蒎烯	0.28	0.10	0.52	0.43
146	1-十六烯		0.09		
147	1-石竹烯	0.16	0.83	0.22	1.07
148	(-)-柠檬烯		3.23		
149	(+)-香橙烯	0.1	0.24		0.70
150	(E)-9-二十碳烯	0.23			
151	(E,E,E)-1,4,8-十二碳三烯	0.23			
153	2,6-二甲基-1,5-庚二烯	0.35			
154	3-丁基-4-乙烯基环戊烯	0.29			
155	反式角鲨烯				0.11
156	罗汉柏烯	0.11			
157	顺-2-甲基-7-十八烯		0.76	0.36	0.45
158	香树烯			0.16	

续表1		%			
序号	挥发性成分	相对含量			
		质量分数 10%盐渍	已接种质量 分数10%盐渍	质量分数 20%盐渍	已接种质量 分数20%盐渍
159	雪松烯	0.32			
	烷烃	3.43	8.96	10.88	8.86
160	N,N'-二乙酰基-1,6-二氨基己烷		0.15		
161	二十七烷				0.21
162	二十一烷	0.25	1.02		0.06
163	环戊烷	0.14	2.98	7.99	0.19
164	环氧十二烷			1.83	
165	十二烷			0.13	
166	十九烷	1.09			
167	十六烷	0.48	1.91	0.13	3.34
168	十七烷	0.33	2.06	0.46	2.05
169	十四烷		0.43	0.15	0.37
170	十五烷	0.67	0.41	0.19	2.64
171	9-甲氧基-9-噻杂双环[3.3.1]壬烷	0.47			
	苯环类	0.91	11.09	0.59	6.22
172	1,2-亚甲二氧基苯	0.44			
173	2,4,6-三叔丁基吡啶				0.12
174	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪		1.57	0.12	
175	2-溴-6-溴甲基吡啶			0.21	
176	3-苯基吡啶		0.16		
177	4-乙基-2-甲氧基苯酚		7.78		4.88
178	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	0.10	0.14		
179	92-甲氧基-3-异丁基吡嗪				0.15
180	丁基苯酚		1.18		
181	甘菊蓝			0.18	
182	茴香脑		0.17		
183	邻甲氧基苯甲酸			0.08	
184	萘	0.37			1.07
185	愈创木酚		0.09		
	含氯含硫类	1.41	0	0.33	9.52
186	氯代十六烷	0.49		0.33	
187	氯甲基辛基醚	0.15			0.18
188	亚麻酰氯				9.34
189	三甲基-苯硫酚	0.77			
	其他	0.77	0	1.74	0.70
190	4-烯丙基苯甲醚			0.70	
191	3-硝基邻苯二甲酰肼			1.04	
192	4-烯丙基苯甲醚				0.30
193	N-辛基-胍	0.77			
194	十一烷腈				0.40

2.2 盐渍辣椒中挥发性物质分析

表 2 不同盐渍辣椒中检出风味物质类别及数量								
Table 2 Types and quantities of flavor compounds detected from different samples								
挥发性成分	未接种质量 分数10%盐渍		已接种质量 分数10%盐渍		未接种质量 分数20%盐渍		已接种质量 分数20%盐渍	
	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%
酸类	9	5.45	10	3.38	8	5.08	14	13.34
酯类	30	33.72	38	16.92	34	23.52	36	16.99
醇类	7	3.11	8	6.61	5	1.36	9	7.18
醛酮类	15	15.56	16	14.68	13	8.55	15	10.06
烯烃类	7	2.07	5	5.25	4	1.26	5	2.76
烷烃类	12	3.43	14	8.96	14	10.88	12	8.86
苯环类	3	0.91	7	11.09	4	0.59	4	6.22
含氯含硫化合物	3	1.41	0	0	1	0.33	2	9.52
其他化合物	1	0.77	1	0	1	1.74	2	0.70
合计	83	66.43	92	66.89	78	53.31	94	75.63

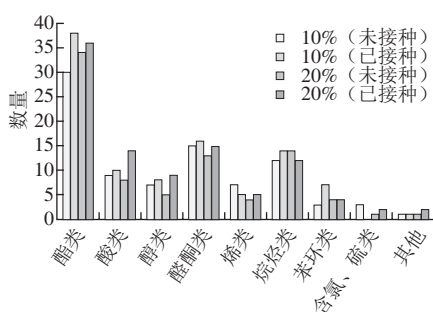


图2 不同盐渍辣椒中检测出的挥发性物质

Fig.2 Volatile chemicals identified in different salted pepper samples

由表1、2可知,未接种质量分数10%盐渍辣椒(以下简称W10),检出挥发性物质83种,已接种质量分数10%盐渍辣椒(以下简称Y10),挥发性物质为93种,未接种质量分数20%盐渍辣椒(以下简称W20),检出挥发性物质78种,已接种质量分数20%盐渍辣椒(以下简称Y20),检出挥发性物质94种,接种后的盐渍辣椒挥发性成分种类均多于未接种的,挥发性成分总相对含量比较:Y20>Y10>W10>W20。其中W20总相对含量明显优于其他3组样品,Y10和Y20已接种的盐渍辣椒中检测出的挥发性成分总相对含量相当,但主要挥发性成分和相同挥发性成分的比例不同。

由图2可知,W10和Y10检测出气味物质中酯类、醛酮类、苯环类数量最多,Y20检测出的酸类、醇类最多,W20检测出的酯类、醇类、醛酮类、烯炔类数量是4个样品中最少的。

Y10和Y20中酸类物质均大于W10和W20,可推测接种的耐盐优势菌(植物乳杆菌)主要还是利用糖类物质产生乳酸,因此赋予发酵辣椒特有的香味,另外,乳杆菌在发酵的过程当中,促使一些脂肪和蛋白质物质的降解,并且成为特有的风味成分,其次还可以通过降解脂肪和蛋白质,使他们产生酸、酯、醛、醇、酮等物质,并且酸与醇(酚)反应失水而发生酯化反应,也解释了4组样品中酯类检测出的数量最多的现象。熊学斌等^[21]研究得出:辣度越大,酯类物质含量较高,刺激性气味较明显,辣度越小,烯炔类物质含量较高,芳香性气味较明显。实验选用的朝天椒辣度大,原料本身的酯类含量也高。而接种耐盐优势菌后,除了烯类有所减少,其他的挥发性物质种类都有增加,酯类增加最为最突出。

W10和W20进行比较,酸类、醇类、烯类、醛酮类挥发性成分W10多于W20,酯类挥发性成分W20比W10多,可能是因为在发酵过程中高盐抑制微生物代谢作用,同时延缓了脂类、糖类、蛋白质的自身水解产生酸类和醇类速度,而酯化反应具有可逆性,从动态平衡角度促进了酯类的生成。

W20和Y20中主要的挥发性成分还是以酯类和酸类为主,同等质量分数20%盐渍条件下,接种后的Y20并没有像W20明显受到盐的影响,除烷烃类,其他主要风味物质的峰面积所占百分均比W20高,形成的特色风味更为突出。由此推测,耐盐优势菌种在质量分数20%盐渍条件下能有助于辣椒的风味物质的发酵成形,盐的质量分数也是影响辣椒中风味物质形成的一个重要指标。

2.3 4组盐渍辣椒中挥发性香气物质分析

2.3.1 酸类

通过GC-MS检测到的挥发性物质中酸类物质总相对含量^[22-24]:Y20(13.34%)>W10(5.54%)>W20(5.08%)>Y10(3.38%),未接种辣椒在不同质量分数盐渍条件下,酸相对含量差异不大,而高质量分数盐渍接种辣椒酸相对含量约是低质量分数盐渍的4倍,证明所接菌种在高质量分数盐渍条件下具备较高产酸能力。4组样品中共有的棕榈酸、癸酸没有明显的气味,Y20中反-13-十八碳烯酸最多,但无明显香味。所测酸中,相对含量小达不到阈值,对香味贡献甚微。比如壬酸^[25]阈值为71.1 mg/m³,有轻快的脂肪气味,酸刺激感不明显,而Y20中相对含量为2.57%;月桂酸阈值为0.5 mg/m³,有月桂油气味,爽口微甜,Y20相对含量为0.07%。

2.3.2 酯类

通过GC-MS检测到的挥发性物质中含有多种酯类物质,并且总量最多。酯类物质是在后阶段酸与醇酯化后的主要反应物,赋予发酵辣椒汁香气。4组物质中共有14种酯,相对含量较高的(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸乙酯具有青香、甜的果香,并有冰淇淋、热带水果和朗姆酒的香韵。其次是癸酸3-甲基丁酯^[26],它具有甜的果香、青香香气、并带有香蕉和发酵过的苹果和甜瓜样香韵。己酸己酯为允许使用的食用香料,主要用以配制草莓和蔬菜用香精。壬酸乙酯具有白兰地香、青菜香和水果香气。癸酸己酯有清新的青香气息。水杨酸甲酯呈冬青味并有香脂味,其次接种后相对含量较高的癸酸3-甲基丁酯具有甜的果香、酯香、青香香气,带有蜡样香韵。接种后特有的顺-3-己烯醇2-甲基丁酸酯具有强烈的水果青香香气,果香中含有苹果、香蕉及热带水果的香气,底香中含有蜡香、木香和辛香,口味上具有甜的近似于未成熟的草莓、苹果、香蕉的果肉香。

2.3.3 醇类

醇类常赋予产品新鲜的气味,也是生成重要的风味物质酯类的主要来源,赋予发酵辣椒香气作用较大。分析检测出醇类共21种,从相对含量上比较:Y20(7.18%)>Y10(6.61%)>W10(3.11%)>W20(1.36%),接种后质量分数20%盐渍辣椒中醇类相对含量最高,接种的组分醇类相对含量明显多于未接种的组分。其中4组共有的反-橙花叔醇有甜清柔美的橙花气

息,带有像玫瑰、铃兰和苹果花的气息,叶绿醇有很弱的花香和香脂香气。Y20特有的匙叶桉油烯醇^[27]相对含量相对较高,多存在于如鸭脚艾等药用草本植物中,但香味特点暂不清楚。在Y20检测出的芳樟醇具有浓青带甜的本青气息,似玫瑰木香气,更似刚出炉的绿茶青香,既有紫丁香、铃兰香与玫瑰的花香,又有木香、果香气息。香气柔和,轻扬透发,不甚持久。醇类化合物中,C₁₀以上的高碳饱和醇,从其呈味特征来看,气味一般很弱或无嗅感^[28]。而具有良好风味的醇类相对含量不高,如有新鲜面包香,清甜的玫瑰花香的苯乙醇Y10相对含量为0.09%。

2.3.4 醛酮类

醛酮类物质香气阈值较低,赋予香气能力较强。通过GC-MS检测到32种挥发性醛酮物质,4组样品均含醛酮物质13种以上,总相对含量比较:W10(15.56%)>Y10(14.68%)>Y20(10.06%)>W20(8.55%)。从结果上可推测,不同质量分数盐渍对醛酮类物质有一定的抑制作用。4组共有的 α -紫罗酮具有木香、花香、鸢尾香气,稍有龙涎和果香香韵;肉豆蔻醛具有脂肪香、蜡香、牛奶香、奶油香、鱼香、果香。十四烷-2-酮有焦糖香气。2,6,10-三甲基-9-烯-十一醛有强烈的柑橘香气,兼有龙涎香气息。Y20主要醛类物质反-2-辛烯醛呈脂肪和肉类香气,并有黄瓜和鸡肉香味。W10中特有的香茅醛有柠檬、百合、玫瑰香气。

2.3.5 烯炔类

通过GC-MS检测到的挥发性烯炔类物质13种,相对含量均比较低。但萜烯类化合物是重要香料,其香气阈值较低并具有特殊香气,赋香作用较大。4组分共有的(+) - α -长叶蒎烯^[29],它是红橘汁风味的主要成分之一,Y10特有的柠檬烯具有新鲜的柑橘香;1-石竹烯具有辛香、木香、柑橘香、樟脑香、温和的丁香香气;Y20特有的反式角鲨烯呈脂类香味。

2.3.6 烷烃类、苯环类、含氮含硫类

烃类物质更多来源于辣椒原料,在产品挥发性成分测定中不予考虑。Y10和Y20发酵过程中苯环类相对含量较大的4-乙基-2-甲氧基苯酚等同于天然香料,但无显著的香味特点,多存在于熏肉、啤酒、朗姆酒、咖啡、麦芽汁中。Y20中的桉有温和芳香气味,Y10中的愈创木酚有特殊芳香气味。这些香气物质阈值不大,但影响较大。值得一提的是,Y20中特有的亚麻酰氯相对含量高,但其呈香特点不明确,有待进一步研究。

从整个发酵过程来看,乳酸菌产生乳酸赋予了盐渍辣椒特有的香味,另外,乳酸菌在发酵的过程当中,也对脂肪和蛋白质微弱的降解,并且成为特有的风味成分的基础物质,产生酸、酯、醛、醇、酮等物质,使得发酵辣椒的风味更加丰富、柔和。尽管不同质量分数盐渍

对微生物有一定的抑制作用,但接种了耐盐乳酸菌后发酵的优势更加明显。

从本研究结果看,4组样品挥发性成分的多寡均有不同差异,而且检测出的成分也各有特色,在4个样品中共检测出的挥发性成分194种,含有相同成分27种,其中的原因值得探讨。最多的有94种,最少的只有78种,前人的研究结果相比,数量偏多。与韩江雪等^[30]研究结果相近。原因可能如下:1)材料是辣味特点明显的朝天椒辣椒,与其他的研究材料不同。2)本实验接种的是从特制培养基筛选出的耐盐优势菌种,发酵代谢产物与一般微生物的不同;3)实验条件方法限制,不同的谱库,机检的成分有很大的区别。这种差异有待下一次再研究比对,使结果更具说服力。最后实验结果中很多相对含量较高或者单组分样品独有的挥发性物质,其呈香特点,对香气有何影响,无法一一阐述清楚,这也是本实验室下一步的研究目标。

3 结 论

HS-SPME的方法预处理盐渍辣椒样品,结合GC-MS,进行盐渍辣椒的香气成分分析,盐渍辣椒中的挥发性香气物质主要包括醇类、酸类、酯类、醛酮类和烷烃类等众多复杂的香气成分。接种耐盐优势菌种后的盐渍辣椒中的挥发物质与未接种的相比,种类更多,相对含量更高。添加耐盐优势菌有助于盐渍辣椒风味的形成。

参考文献:

- [1] 蒋立文,李宗军,谭周进,等. 剁辣椒的生产现状及技术进展[J]. 中国酿造, 2006, 25(2): 6-9.
- [2] 罗凤莲,欧阳建勋,夏延斌,等. 发酵辣椒中主要风味物质的研究进展[J]. 食品工业科技, 2009, 30(7): 346-347.
- [3] 周晓媛,夏延斌,朱薇,等. 发酵辣椒的风味调配[J]. 食品工业科技, 2005, 26(1): 127-130.
- [4] 赖晓英,贺雅非,吴丽红. 辣椒的研究及开发现状[J]. 中国调味品, 2006(3): 4-9.
- [5] 高翔. 辣椒的保健功能及其产品的开发研究[J]. 食品研究与开发, 2004, 25(3): 115-116.
- [6] 卢翰,苏爱军,谭兴和. 辣椒酱发酵工艺研究[J]. 食品与机械, 2006, 22(3): 126-129.
- [7] 唐鑫,夏延斌,吴灿. HS-SPME-GC-MS分析不同糖类发酵辣椒汁中的挥发性成分[J]. 食品与机械, 2014, 30(1): 55-61.
- [8] CREMER D R, EICHNER K. Formation of volatile compounds during heating of spice paprika (*Capsicum annuum*) powder[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(6): 2454-2460.
- [9] 李梓铭,谢靓,蒋立文,等. 高盐辣椒中一株耐盐乳酸菌的分离及鉴定[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(4): 1017-1020.
- [10] 吴烈钧. 气相色谱检测方法[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 52-69.
- [11] 钟燕青,夏延斌. 顶空固相微萃取-气质联用分析不同菌种发酵辣椒汁的香气分析[J]. 食品科技, 2012, 37(8): 271-275.
- [12] JUNIOR S B, de MARCHI A, de MELO T, et al. Optimization of the

- extraction conditions of the volatile compounds from chili peppers by headspace solid phase micro-extraction[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(38): 3345-3350.
- [13] FLOREZ M J C, FERNANDEZ S M L, SZNCHEZ U J I E, et al. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatograph[J]. Analytical Chimica Acta, 2000, 415(1): 9-20.
- [14] 李祖光, 高云芳, 刘文涵. 黑胡椒风味成分的研究[J]. 食品科学, 2003, 24(10): 128-131.
- [15] European Comission. EC1881-2006, setting maximum levels for certain contaminants in foods tuffs[J]. Official Journal of the European Union, 2006, 12: 364-388.
- [16] YANG Yongjuan, DING Zhuhong. Clustering analysis of volatile aroma compounds in dried chilli (*Capsicum annum* L.)[J]. Food Science, 2010, 31(4): 187-189.
- [17] 唐鑫, 夏延斌. 顶空固相微萃取-气质联用分析酵母菌对发酵辣椒汁挥发性成分的影响[J]. 现代食品科技, 2013, 29(6): 1420-1423.
- [18] 欧阳晶, 陶湘林, 李梓铭, 等. 高盐辣椒发酵过程中主要成分及风味的变化[J]. 食品科学, 2014, 35(4): 174-178. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201404036.
- [19] 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.
- [20] 刘军鸽, 田梅, 吴卫国. 不同固相微萃取头-GC/MS联用测定干辣椒中香气组分的比较[J]. 中国调味品, 2013, 38(7): 110-120.
- [21] 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.
- [22] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 100-350.
- [23] 舒宏福. 新合成食用香料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 17-19.
- [24] 刘玉平. 食用合成香料[M]. 北京: 中国质检出版社, 2012: 7-168.
- [25] 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): 55-59.
- [26] 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.
- [27] 张妮, 肖作兵, 于海燕, 等. 顶空固相微萃取-气质联用测定樱桃酒中的挥发性成分[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 97-102.
- [28] 谢建春, 孙宝国, 刘珏, 等. 固相微萃取在食品香味分析应用[J]. 食品科学, 2003, 24(8): 229-33.
- [29] 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: 11-15.
- [30] 韩江雪, 丁筑红, 王晓芸, 等. 4 株乳酸菌强化接种发酵辣椒特性比较[J]. 贵州农业科学, 2011, 39(12): 208-212.