

陶兴林, 朱惠霞, 王晓巍, 等. 基于 SPME-GC-MS 技术分析不同地理标志辣椒粉香气成分差异 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(21): 275-284. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110056

TAO Xinglin, ZHU Huixia, WANG Xiaowei, et al. Analysis of Aroma Compounds of Different Geographical Indication Chili Powder by SPME-GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(21): 275-284. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110056

· 分析检测 ·

基于 SPME-GC-MS 技术分析不同地理标志 辣椒粉香气成分差异

陶兴林, 朱惠霞, 王晓巍*, 刘明霞, 张玉鑫
(甘肃省农业科学院蔬菜研究所, 甘肃兰州 730070)

摘要:为明确不同区域的地理标志辣椒粉香气成分差异, 采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (Solid phase microextraction-gas chromatograph-mass spectrometry, SPME-GC-MS) 技术对不同区域的地理标志辣椒粉的挥发性风味物质进行分析。结果表明, 受试样品中共检测出 11 类 65 种挥发性风味物质, 包含烷烃类 13 种、烯烃类 11 种、醛类 10 种、醇类 8 种、酮类 7 种、醚类 4 种、酯类 5 种、酸类 3 种、呋喃类 2 种、吡嗪类 1 种、胺类 1 种; 不同地理标志辣椒风味物质差异决定其呈香特点, 高台辣椒、宝鸡辣椒、安集海辣椒、丘北辣椒、甘谷辣椒鉴定出来挥发性风味物质的数量依次为 37、33、31、30、45, 含量最高的风味物质分别为 2,3,5,6-四甲基吡嗪、水杨酸甲酯、酞酸二乙酯、醋酸、四聚乙二醇单月桂醚; 5 种地理标志辣椒粉中均含有 (1R,7r)-2,6,6,9-四甲基双环 [5.4.0]-2,8-十一二烯、酞酸二乙酯、乙酸芳樟酯、醋酸 4 种挥发性风味物质; 主成分与载荷值大的风味物质呈正相关, 载荷值小的呈负相关, 依据载荷值大小筛选出了对香气贡献较大的挥发性化合物。本研究结果为深入研究地理标志辣椒的地理环境与呈香特点关联性奠定了基础。

关键词:地理标志辣椒粉, 香气成分, 固相微萃取-气相色谱-质谱联用, 主成分分析, 聚类分析

中图分类号: S641.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)21-0275-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110056



本文网刊:

Analysis of Aroma Compounds of Different Geographical Indication Chili Powder by SPME-GC-MS

TAO Xinglin, ZHU Huixia, WANG Xiaowei*, LIU Mingxia, ZHANG Yuxin

(Institute of Vegetable, Gansu Academy of Agricultural Science, Lanzhou 730070, China)

Abstract: To clarify the different aroma components in geographical indication chili powder of different regions, volatile flavor components were analyzed by the solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry (SPME-GC-MS). The results showed that a total of 65 kinds of volatile flavor components were detected in 11 categories, including 13 alkanes, 11 alkenes, 10 aldehydes, 8 alcohols, 7 ketones, 4 ethers, 5 esters, 3 acids, 2 furans, 1 pyrazine and 1 amine. To sum up, the different geographical indication chili flavor substances determined their flavor characteristics. 37, 33, 31, 30 and 45 kinds of volatile flavor components were found in Gaotai chili, Baoji chili, Anjihai chili, Qiubei chili and Gangu chili respectively, and the highest content of which were 2,3,5,6-tetramethylpyrazine, methyl salicylate, diethyl phthalate, acetic acid and tetraethylene glycol monododecyl ether, respectively. 1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,9a-hexahydro-3,5,5,9-tetramethyl-, (4aS,9aR)-, diethyl phthalate, linalyl acetate and acetic acid contained in all of five geographical indication chili powder. The principal component analysis were positively correlated with nutrients with large load values, and negatively correlated with nutrients with small load values. Volatile compounds that contributed more to the aroma

收稿日期: 2022-11-07

基金项目: 甘肃省农业科学院科技创新专项 (2022GAAS23); 甘肃省特色优势农产品评价 (TYNPZ2020-10); 现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-24-G-28)。

作者简介: 陶兴林 (1977-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 辣椒加工特性研究与利用, E-mail: taoxinglin77@126.com。

* 通信作者: 王晓巍 (1968-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 辣椒加工特性研究与利用, E-mail: wangxw@gsagr.ac.cn。

were selected in principal component analysis according to load value size. This study laid a foundation for further researching on the correlation between the geographical environment and aroma characteristics of geographical indication chili.

Key words: geographical indication chili powder; aroma compounds; solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS); principal component analysis; cluster analysis

辣椒(*Capsicum annuum* L.)属于辛辣类蔬菜,广泛种植在全世界范围内。辣椒果实富含营养物质和生物活性化合物,包括 L-抗坏血酸、酚类化合物、类胡萝卜素和辣椒素等,具有抗氧化活性和抗炎作用,被消费者广泛接受^[1-2]。据联合国粮农组织(FAO)统计,2020 年全球辣椒种植面积为 199.9 万公顷,产量为 3928 万吨;中国辣椒种植面积为 81.4 万公顷,占全球总种植面积的 40.7%,产量为 1960 万吨,占全球辣椒总产量的 49.9%,已成为世界辣椒种植面积和产量最高的国家^[3]。目前,辣椒广泛应用于烹饪、佐料等产业,主要以鲜食和加工为主要用途,如泡椒^[4]、剁椒^[5]、鲜食辣椒^[6]、辣椒粉^[7]、辣椒酱^[8]、豆瓣酱^[9]等。

地理标志农产品具有显著的区域性和季节性,各个地区种植的土壤环境、气候条件及人工培育等因素存在差异,从而导致辣椒在营养品质和风味物质上会发生改变,相互之间产生差异^[10-11]。目前,学者研究表明,品种类型对辣椒产品的色泽、风味和营养指标间差异的影响较大^[12-13],但区域性的差异方面研究较少,肖何等^[14]对山东和山西两产地“辣丰 33 号”辣椒生长过程中品质变化规律进行研究,发现两产地辣椒生长过程中品质特性变化趋势基本一致;王雪梅等^[15]对 5 种不同产地的二荆条辣椒在郫县豆瓣发酵过程中品质指标进行分析,提出按不同产地及产品特性选择辣椒原材料发酵郫县豆瓣的观点。目前,干辣椒原料的挥发性风味物质测定已有相关报道,已经鉴定了数百种挥发性化合物,许多化合物在干制辣椒产品风味和香气的形成中扮演着重要作用^[16-17]。研究发现挥发性风味物质与辣椒品种、种植产地的光照、降雨量、气温和海拔等因素密切相关^[18-20],王雪雅等^[19]揭示了贵州不同品种辣椒的品质和挥发性组分的差异;李莎等^[20]发现四川不同产地辣椒的辣椒素和维生素 C 受环境影响显著。但对地理标志辣椒特征呈香物质的分析和在辣椒风味构成中的作用尚未深入研究。

因此,本研究运用 SPME-GC-MS 检测并鉴定不

同地理标志辣椒产品中普遍存在的挥发性风味物质种类和含量;分析挥发性风味物质之间的相关性,并进行主成分分析,找出不同地理标志辣椒的香气特点,使人们对不同地理标志辣椒的特征香气有更深入的认识,为后期地理标志辣椒育种工作中风味品质的改进提供理论参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试验材料 采自甘肃省张掖市高台县合黎镇、陕西省宝鸡市陇县东风镇、新疆维吾尔自治区塔城地区沙湾县安集海镇、云南省文山壮族苗族自治州丘北县树皮乡、甘肃省天水市甘谷县礼辛镇 5 个地理标志辣椒主产区,样品采集信息见表 1。采用网格法取样,每个乡镇选取 3 个点采样,采集前 2 茬成熟的红辣椒混合样为检测样本。

7890A-5975C 气相色谱/质谱联用仪 美国 Agilent 公司; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取装置 美国 Supelco 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理 采收的鲜辣椒样品去掉发霉、腐烂、绿熟的辣椒,清洗机清洗,剪去辣椒果柄,装盘放入烘干室内,70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下持续烘干 40 h,烘干后粉碎,80 目过筛制成辣椒面(无异味、水分 $\leq 5\%$ 、灰分 $\leq 11.0 \text{ g}/100 \text{ g}$)作为待测样品。

1.2.2 感官评价 感官评定在实验室进行,评价小组由事先接受系统培训的 10 名成员组成,对辣椒粉样品进行定量描述性感官分析。通过讨论筛选,确定了评价标准(表 2),选择了 4 个感官属性(色泽、辣度、香气、滋味)进行评分,在感官质量评定中,色泽权重占 25%,辣度权重占 25%,香气权重占 35%,滋味权重占 15%,最终评分按照对应的权重占比计算综合得分为确保评定结果的准确性,每个样品重复评定 3 次。

1.2.3 固相微萃取 取待测样品 100 g,置于 400 mL 固相微萃取仪采样瓶中,插入装有 2 cm-50/30 μm

表 1 样品采集信息表
Table 1 Sample collection information form

样品名称	品种	采样时间	采样地点
高台辣椒	航椒4号	2020年8月	甘肃省张掖市高台县合黎镇
宝鸡辣椒	宝椒1号	2020年9月	陕西省宝鸡市陇县东风镇
安集海辣椒	红龙香	2020年9月	新疆维吾尔自治区塔城地区沙湾县安集海镇
丘北辣椒	长香妃	2020年10月	云南省文山壮族苗族自治州丘北县树皮乡
甘谷辣椒	天椒24	2020年8月	甘肃省天水市甘谷县礼辛镇

表 2 感官质量评定标准
Table 2 Criteria for sensory evaluation

感官评分	感官指标及权重			
	色泽(25%)	辣度(25%)	香气(35%)	滋味(15%)
7.6~10	辣椒粉色泽鲜红	辣度适中, 能接受	气味正常, 辣椒粉香味浓郁扑鼻, 气味协调	刺激性气味适中饱满
5.1~7.5	辣椒粉色泽较鲜红	辣度较好, 较能接受	气味正常, 辣椒粉香气较浓郁, 气味协调	刺激性气味较适宜饱满
2.6~5	辣椒粉色泽一般	辣度一般, 部分接受	气味较正常, 但辣椒粉香味一般, 总体香气较淡	刺激性气味不饱满
1~2.5	辣椒粉色泽较暗	辣度较辣, 无法接受	气味协调性较差, 辣椒粉无香气	刺激性气味不饱满

DVB/CAR/PDMS Stable Flex 纤维头的手动进样器, 85 ℃ 顶空萃取 30 min, 快速移出萃取头并立即插入气相色谱仪进样口(温度 250 ℃)中, 热解吸 3 min 进样。

1.2.4 GC-MS 操作条件 色谱条件: 色谱柱为 INNOWAX(60.0 m×0.25 mm×0.50 μm)弹性石英毛细管柱, 柱初始温度 60 ℃(保留 1 min), 以 2 ℃/min 的速率升温至 230.0 ℃, 继续以 20 ℃/min 的速率升温至 250 ℃, 保持 10 min; 载气为高纯氦气(纯度 99.999%), 载气流量 1.0 mL/min; 进样口温度为 200 ℃, 分流比为 20:1。

质谱条件: 离子源为电子轰击电离源(electron ionization, EI); 电子能量为 70 eV, 离子源温度为 230 ℃; 四极杆温度 150 ℃; 接口温度 280 ℃; 发射电流 34.6 μA; 质量扫描范围为 35~500 m/z。

1.2.5 风味物质的测定 将得到的每个样品的质谱数据通过所 NIST(national institute of standards and technology)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^[21], 解析和确定风味成分。

1.3 数据处理

试验结果为 3 次重复的平均值, 用 Excel 2010 数据分析软件进行数据整理、标准偏差计算, 用 SPSS 18.0 统计软件和 Origin 2020 数据绘图分析软件进行分析和绘图。

2 结果与分析

2.1 不同地理标志辣椒的感官评价分析

对 5 种不同地理标志辣椒粉的色泽、辣度、香气及滋味进行感官评价, 结果如表 3 所示。方差分析结果表明不同地理标志辣椒的除色泽无显著差异

外($P>0.05$), 辣度、香气及滋味均呈现显著差异($P<0.05$)。高台辣椒的辣度得分最高, 其次是甘谷辣椒和丘北辣椒; 甘谷辣椒的香气得分最高, 其他的无显著差异($P>0.05$); 丘北辣椒的滋味得分最高, 显著高于其他 4 个地理标志辣椒($P<0.05$)。综合得分甘谷辣椒最高, 高台辣椒和丘北辣椒排名第 2、3 位。评价中甘谷辣椒香气成分表现突出, 其独特的香味主要是由挥发性风味物质种类与含量决定。

2.2 不同地理标志辣椒挥发性风味物质分析

通过 GC-MS 对不同品种辣椒粉的挥发性风味物质进行检测、鉴定与量化, 发现不同辣椒的挥发性风味物质含量存在差异, 5 个样品中共检测出 11 类 65 种挥发性风味物质, 主要包括烷烃类 13 种、烯烃类 11 种、醛类 10 种、醇类 8 种、酮类 7 种、醚类 4 种、酯类 5 种、酸类 3 种、呋喃类 2 种、吡嗪类 1 种、胺类 1 种(表 4 和图 1)。5 种不同辣椒样品分别鉴定出来挥发性风味物质的数量为高台辣椒 37 种、宝鸡辣椒 33 种、安集海辣椒 31 种、丘北辣椒 30 种、甘谷辣椒 45 种, 甘谷辣椒样品种所检测出的挥发性风味物质种类最多。

不同地理标志产品间挥发性物质含量分析发现高台辣椒中 2,3,5,6-四甲基吡嗪相对含量最高, 宝鸡辣椒水杨酸甲酯相对含量最高; 安集海辣椒酞酸二乙酯相对含量最高; 丘北辣椒醋酸相对含量最高; 甘谷辣椒四聚乙二醇单月桂醚相对含量最高。独有物质分析发现月桂醇聚醚-8、2,3-丁二醇、(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇、正己烷 4 种挥发性风味物质为高台辣椒独有, 呈现柔和的花香和水果香味^[22-23]。乙酸甲酯、十二碳烷、3-甲基-1 十二炔-3-醇、5-(1-甲基丙基)-壬烷 4 种挥发性风味物质为宝鸡辣椒独有, 呈现芳

表 3 不同地理标志辣椒感官评分结果
Table 3 Sensory scores of different geographical indications chilies

样品信息	色泽	辣度	香气	滋味	综合得分
高台辣椒	2.20±0.07 ^a	2.33±0.04 ^a	2.92±0.09 ^b	1.11±0.03 ^b	8.56
宝鸡辣椒	2.28±0.03 ^a	1.93±0.07 ^c	3.00±0.05 ^b	1.10±0.03 ^b	8.31
安集海辣椒	2.14±0.09 ^a	1.63±0.06 ^d	2.87±0.04 ^b	1.11±0.02 ^b	7.75
丘北辣椒	2.12±0.06 ^a	2.05±0.03 ^{bc}	3.01±0.04 ^b	1.25±0.03 ^a	8.43
甘谷辣椒	2.29±0.06 ^a	2.13±0.07 ^b	3.28±0.08 ^a	1.10±0.03 ^b	8.8

注: 使用Duncan多重比较测试, 同列不同字母表示感官属性得分差异显著($P<0.05$)。

表 4 5 种地理标志辣椒挥发性风味物质

Table 4 Volatile flavor compounds of 5 kinds of geographical indications chilies

类别	挥发性风味物质名称	高台辣椒	宝鸡辣椒	安集海辣椒	丘北辣椒	甘谷辣椒
		相对含量(%)	相对含量(%)	相对含量(%)	相对含量(%)	相对含量(%)
烷烃类	正己烷	0.71	—	—	—	—
	十二碳烷	—	1.24	—	—	—
	5-丙基癸烷	—	—	—	—	0.33
	8-甲基-十七烷	—	—	—	5.65	3.54
	10-甲基十九烷	—	—	1.26	—	3.54
	植烷	4.37	7	0.55	—	—
	正十五烷	—	—	—	0.27	0.46
	正十六烷	0.41	1.4	—	—	—
	9-甲基十九烷	—	—	—	1.69	2.3
	2-甲基十二烷	0.92	3.13	—	0.44	2.3
	1-戊基-2-丙基环戊烷	—	—	—	1.21	1.32
	正二十烷	0.28	1.19	—	0.91	0.61
	5-(1-甲基丙基)-壬烷	—	0.49	—	—	—
	合计	6.69	14.45	1.81	10.17	14.4
烯烃类	(+)-柠檬烯	—	0.8	1.76	—	0.69
	罗勒烯	—	—	0.61	1.6	0.85
	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	—	4.03	0.61	—	—
	(E)-7-甲基十三碳-6-烯	0.51	2.02	—	—	1.32
	3-乙基环己烯	0.63	—	1.12	1.26	1.85
	β -榄香烯	—	—	3.65	0.67	—
	(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[7]环轮烯	—	—	—	0.34	1.24
	(+)-苜蓿烯	—	3.05	4.87	—	1.08
	(1R,7r)-2,6,6,9-四甲基双环[5.4.0]-2,8-十一二烯	0.85	7.08	4	3.51	6.94
	(r)- β -喜马拉雅烯	0.32	1.87	0.59	—	0.41
	β -石竹烯	—	2.69	1.23	—	0.8
	合计	2.31	21.54	18.44	7.38	15.18
醛类	2-甲基丁醛	0.53	—	0.55	—	0.57
	异戊醛	0.9	1.5	1.2	—	1.08
	己醛	1.65	—	0.76	1.2	2.37
	2-己烯醛	0.48	—	1.37	1.4	0.41
	(E)-2-庚烯醛	—	—	—	—	0.41
	壬醛	0.27	—	—	—	0.33
	反-2-辛烯醛	0.49	—	—	—	0.95
	庚二烯醛	0.88	—	0.89	1.58	2.2
	β -环柠檬醛	—	0.09	2.27	2.79	1.25
	反式-肉桂醛	3.88	—	2.28	—	—
	合计	9.08	1.59	9.32	6.97	9.57
醇类	4-甲基-1-戊醇	—	0.56	—	—	0.43
	正己醇	—	0.84	—	0.65	0.24
	1-辛烯-3-醇	—	0.98	0.63	—	2.3
	3-甲基-1十二炔-3-醇	—	0.42	—	—	—
	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	0.43	—	—	—	—
	芳樟醇	—	2.06	2.98	2.61	1.11
	2,3-丁二醇	1.02	—	—	—	—
	(1S,3S,4S,6R)-4,7,7-三甲基去甲薤-3-醇	—	—	0.83	—	—
	合计	1.45	4.86	4.44	3.26	4.08
酮类	甲基庚烯酮	0.5	—	1.46	1.07	0.75
	3-辛烯-2-酮	0.63	0.22	—	—	0.29
	3,5-辛二烯-2-酮	0.48	—	—	1.31	1.55

续表 4

类别	挥发性风味物质名称	高台辣椒	宝鸡辣椒	安集海辣椒	丘北辣椒	甘谷辣椒
		相对含量(%)	相对含量(%)	相对含量(%)	相对含量(%)	相对含量(%)
醚类	6-甲基-3,5-戊二烯-2-酮	0.99	0.26	1.78	2.94	—
	香叶基丙酮	—	—	2.77	2.47	0.62
	α -异甲基紫罗酮	1.33	1.67	1.67	1.76	—
	B-紫罗酮	—	0.92	2.5	4.34	1.9
	合计	3.93	3.07	10.18	13.89	5.11
	甲硫醚	2.53	—	—	—	0.53
	月桂醇聚醚-8	0.58	—	—	—	—
	四聚乙二醇单月桂醚	12.29	1.27	—	5.4	7.86
	六聚乙二醇单十二醚	0.27	—	—	—	2.24
	合计	15.67	1.27	0	5.4	10.63
酯类	乙酸甲酯	—	1.04	—	—	—
	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯	—	—	1.08	—	1.55
	乙酸芳樟酯	0.43	0.71	1.28	0.88	0.37
	水杨酸甲酯	—	10.4	6.2	2.67	—
	酞酸二乙酯	6.59	6.22	9.37	5.73	4.96
酸类	合计	7.02	18.37	17.93	9.28	6.88
	醋酸	4.68	6.11	2.06	8.71	4.38
	3-甲基戊酸DL-3-甲基戊酸甲基酯化物酞酸	0.83	0.69	—	—	—
	庚酸	0.55	0.37	—	0.93	0.53
	合计	6.06	7.17	2.06	9.64	4.91
呋喃类	2-正戊基呋喃	0.54	0.55	—	—	—
	2-乙酰基呋喃	0.43	0.55	—	—	1.17
	合计	0.97	1.1	—	—	1.17
吡嗪类	2,3,5,6-四甲基吡嗪	18.44	—	—	0.32	0.27
胺类	1,2-丙二胺	—	—	—	0.84	—

注: “—”代表未检出。

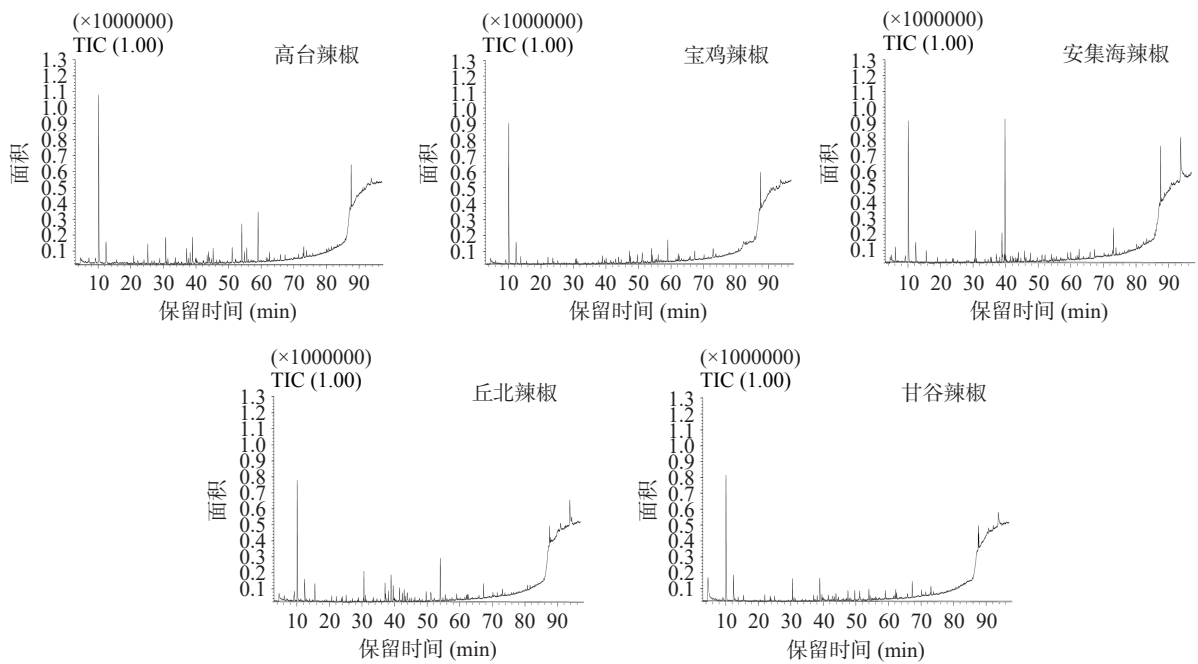


图 1 5 种地理标志辣椒 GS-MS 色谱图

Fig.1 GC-MS chromatogram of 5 kinds of geographical indications chilies

香气味或特定水果香味。(1S,3S,4S,6R)-4,7,7-三甲基去甲薷-3-醇为安集海辣椒独有挥发性风味物质,呈现特定的花香和水果香味。丘北辣椒独有的 1,2-丙二胺挥发性风味物质可以呈现刺激性气味。5-丙基癸烷和(E)-2-庚烯醛 2 种挥发性风味物质为甘谷辣椒独有,呈现果香及花香味。除了不同地理标志辣

椒挥发性物风味物质存在的差异外, (1R,7r)-2,6,6,9-四甲基双环 [5.4.0]-2,8-十一二烯、酞酸二乙酯、乙酸芳樟酯、醋酸这 4 种挥发性风味物质在 5 种辣椒中均含有, 表现出共有的风味和香气特点。

不同地理标志辣椒产品间的烯烃类、醛类、醇类等总含量存在显著差异。高台辣椒吡嗪类相对含量最高, 达到了 18.44%, 此类物质是由己醛基和氨基酸的缩合反应生成的^[24-25], 赋予高台辣椒焙烤、焦香气味^[26-27]; 安集海和宝鸡辣椒烯烃类相对含量最高, 分别达到了 21.54% 和 18.44%, 赋予安集海辣椒和宝鸡辣椒特殊的香气^[24]; 丘北辣椒酮类相对含量最高, 达到了 13.89%, 赋予丘北辣椒的饴糖和鲜花香味^[28]; 甘谷辣椒醛类相对含量最高, 达到了 9.57%, 此类物质是构成辣椒粉香气的重要物质, 利用斯特拉克尔降解反应, 赋予甘谷辣椒的杏仁、水果香味及刺激性风味^[29]。在产地对辣椒挥发性成分影响研究方面, 张曼等^[30] 在不同产地的 5 种鲜辣椒中共鉴定出 79 种挥发性风味物质, 以酯类最多, 数量达到 31 种, 共有的酯类挥发性风味物质 15 种; 范智义等^[31] 在 6 个不同产地的辣椒样品中共检出各类挥发性成分 73 种, 萜类最多, 共有挥发性风味物质 48 种; 王雪梅等^[15] 在 5 种不同产地二荆条中共检测出 176 种挥发性风味物质, 以酯类最多, 有 39 种, 共有挥发性风味物质 41 种。上述研究鉴定出的挥发性风味物质数量均高于本研究的 5 种地理标志辣椒, 以酯类和萜类为主要种类, 数量也远高于本研究鉴定出 14 种烷烃类挥发性风味物质。共有成分显著高于 5 种地理标志辣椒中共有的 4 种挥发性风味物质。说明产地对辣椒风味物质构成有很大的影响。

2.3 不同地理标志辣椒挥发性风味物质的主成分分析

由图 2 可知, 不同地理标志辣椒粉的前 2 个

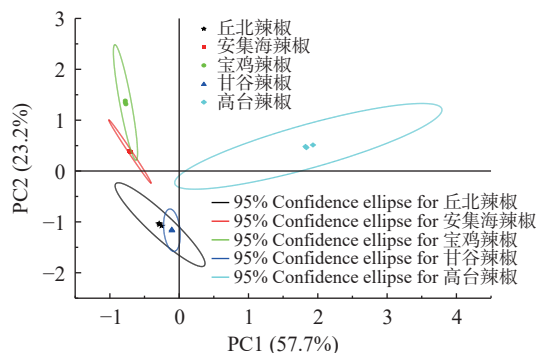


图 2 5 种地理标志辣椒挥发性风味物质主成分分析图
Fig.2 Volatile substance principal component analysis of 5 kinds of geographical indication chilies

PC 值的贡献率分别为 57.7% 和 23.2%, 累计贡献率达到了 80.9%, 说明前 2 个 PC 包含了不同地理标志辣椒粉中大部分挥发性风味物质的信息, 可用于分析辣椒中挥发性风味在不同地理标志产品中的动态变化。同一地理标志样品相对距离较近, 证明检测重复性较好, 不同地理标志辣椒粉样品存在明显的差距表明不同地理标志辣椒粉之间的挥发性风味物质差异性较明显。5 种地理标志辣椒粉分布在三个象限中, 其中高台辣椒分布在第一象限内, 宝鸡辣椒和安集海辣椒在第二象限, 甘谷辣椒和丘北辣椒都分布在第三象限, 从象限分布可以看出, 宝鸡辣椒和安集海辣椒、甘谷辣椒和丘北辣椒的风味差异较小。

从表 5 可知, 第一主成分的特征值为 92.6718, 贡献率为 57.6940%, 与其特征向量中载荷较高的风味物质 2,3,5,6-四甲基吡嗪、四聚乙二醇单月桂醚、反式-肉桂醛呈正相关, 与载荷较低的水杨酸甲酯、(1R,7r)-2,6,6,9-四甲基双环 [5.4.0]-2,8-十一二烯、(+)-苜蓿烯呈负相关。表明第一主成份含量高的高台辣椒和甘谷辣椒分别具有焙烤、焦香味和杏仁、水

表 5 5 种地理标志辣椒挥发性风味物质主成分的方差贡献率和载荷矩阵表

Table 5 Cumulative variance contribution rate and loading matrix of volatile substance principal components of 5 kind of geographical indication chilies

风味物质	主要成分			
	1	2	3	4
1,2-丙二胺	-0.0051	-0.0311	-0.0020	-0.0828
正己烷	0.0295	0.0121	-0.0049	-0.0023
甲硫醚	0.1038	0.0215	0.0021	0.0359
乙酸甲酯	-0.0179	0.0492	0.0585	-0.0133
2-甲基丁醛	0.0120	-0.0068	-0.0288	0.0629
异戊醛	-0.0100	0.0584	0.0174	0.1054
己醛	0.0436	-0.1028	0.0094	0.0978
十二碳烷	-0.0214	0.0587	0.0698	-0.0158
(+)-柠檬烯	-0.0432	0.0334	-0.0771	0.1021
2-己烯醛	-0.0113	-0.0419	-0.1065	-0.0625
2-正戊基呋喃	0.0129	0.0352	0.0272	-0.0088
罗勒烯	-0.0214	-0.0857	-0.0237	-0.0674
(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	-0.0791	0.1990	0.1757	-0.0325
5-丙基癸烷	-0.0008	-0.0135	0.0122	0.0275
4-甲基-1-戊醇	-0.0107	0.0089	0.0474	0.0287

续表 5

风味物质	主要成分			
	1	2	3	4
(E)-2-庚烯醛	-0.0010	-0.0167	0.0151	0.0342
8-甲基-十七烷	-0.0428	-0.3537	0.1168	-0.2612
10-甲基十九烷	-0.0281	-0.1276	0.0248	0.3345
植烷	0.0519	0.4134	0.3178	-0.0863
甲基庚烯酮	-0.0106	-0.0420	-0.1008	0.0008
正己醇	-0.0190	0.0059	0.0546	-0.0548
正十五烷	-0.0027	-0.0288	0.0163	0.0117
正十六烷	-0.0071	0.0733	0.0760	-0.0192
壬醛	0.0104	-0.0089	0.0103	0.0267
3-辛烯-2-酮	0.0217	0.0093	0.0188	0.0192
9-甲基十九烷	-0.0157	-0.1565	0.0807	0.0253
2-甲基十二烷	-0.0238	0.0536	0.2536	0.1054
反-2-辛烯醛	0.0182	-0.0304	0.0317	0.0776
1-辛烯-3-醇	-0.0322	-0.0390	0.0871	0.1990
1-戊基-2-丙基环戊烷	-0.0104	-0.0982	0.0458	-0.0077
E)-7-甲基十三碳-6-烯	-0.0167	0.0505	0.1588	0.0827
醋酸	-0.0070	-0.1049	0.2798	-0.5243
庚二烯醛	0.0077	-0.1214	-0.0034	0.0524
2,3,5,6-四甲基吡嗪	0.7630	0.2917	-0.1176	-0.0703
3-甲基-1十二炔-3-醇	-0.0072	0.0199	0.0236	-0.0054
3-乙基环己烯	-0.0036	-0.0963	-0.0331	0.0629
2-乙酰基呋喃	0.0057	-0.0144	0.0711	0.0891
3,5-辛二烯-2-酮	0.0083	-0.1036	0.0507	-0.0014
3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯	-0.0207	-0.0487	-0.0334	0.1628
正二十烷	-0.0159	0.0025	0.0853	-0.0549
(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	0.0179	0.0074	-0.0030	-0.0015
芳樟醇	-0.1012	-0.0042	-0.0994	-0.0979
乙酸芳樟酯	-0.0208	0.0105	-0.0588	-0.0266
2,3-丁二醇	0.0424	0.0174	-0.0070	-0.0034
5-(1-甲基丙基)-壬烷	-0.0085	0.0232	0.0276	-0.0062
β -榄香烯	-0.0615	0.0241	-0.3061	0.0471
6-甲基-3,5-戊二烯-2-酮	-0.0093	-0.0544	-0.1483	-0.2378
β -环柠檬醛	-0.0574	-0.1195	-0.1459	-0.1012
(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[7]环轮烯	-0.0050	-0.0632	0.0449	0.0699
(+)-苜蓿烯	-0.1321	0.1659	-0.1968	0.2026
3-甲基戊酸DL-3-甲基戊酸甲基酸化酯酞酸	0.0225	0.0468	0.0332	-0.0116
(1S,3S,4S,6R)-4,7,7-三甲基去甲萜-3-醇	-0.0131	0.0112	-0.0696	0.0259
(1R,7r)-2,6,6,9-四甲基双环[5.4.0]-2,8-十一二烯	-0.1876	-0.0097	0.3045	0.2645
(r)- β -喜马拉雅烯	-0.0292	0.0852	0.0687	0.0275
β -石竹烯	-0.0677	0.1113	0.0777	0.0706
水杨酸甲酯	-0.2936	0.4770	0.0589	-0.2033
庚酸	0.0096	-0.0286	0.0344	-0.0523
香叶基丙酮	-0.0604	-0.0794	-0.2154	-0.1054
α -异甲基紫罗酮	-0.0108	0.0591	-0.0594	-0.1471
B-紫罗酮	-0.0864	-0.1610	-0.0982	-0.2031
反式-肉桂醛	0.1250	0.0968	-0.2178	0.0582
酞酸二乙酯	-0.0285	0.1186	-0.3125	0.0400
月桂醇聚醚-8	0.0241	0.0099	-0.0040	-0.0020
四聚乙二醇单月桂醚	0.4370	-0.2514	0.2643	0.0662
六聚乙二醇单十二醚	0.0061	-0.0868	0.0808	0.1858
特征值	92.6718	37.2649	18.4565	12.0237
贡献率(%)	57.6941	23.1998	11.4903	7.4855
累计贡献率(%)	57.6941	80.8938	92.3841	99.8697

提升地理标志辣椒品牌形象和市场知名度。结果发现 5 种地理标志辣椒共检出 11 类 65 种挥发性风味物质,不同地理标志辣椒的风味物质存在差异,高台辣椒、宝鸡辣椒、安集海辣椒、丘北辣椒、甘谷辣椒鉴定出来挥发性风味物质的数量依次为 37、33、31、30、45;风味物质相对含量最高的分别为 2,3,5,6-四甲基吡嗪、水杨酸甲酯、酞酸二乙酯、醋酸、四聚乙二醇单月桂醚。不同地理标志辣椒产品间的烯烃类、醛类、醇类等总含量存在显著差异。风味物质种类总含量最高的分别为吡嗪类、烯烃类、烯烃类、酮类、醛类。说明高台辣椒具有焙烤、花香、水果香及焦香味;宝鸡辣椒具有薄荷、冬青及水果香味;安集海辣椒具有特殊香味及水果香味;丘北辣椒具有酸和鲜花香;甘谷辣椒具有杏仁、水果香味。除了不同地理标志辣椒挥发性物质存在的差异外,(1R,7r)-2,6,6,9-四甲基双环[5.4.0]-2,8-十一二烯、酞酸二乙酯、乙酸芳樟酯、醋酸这 4 种挥发性风味物质在 5 种辣椒中均含有,表现出共有的风味和香气特点。本研究虽然从挥发性风味物质种类上基本上可以鉴别不同地理标志辣椒的香味,但是部分具体的挥发性风味物质的呈香特点还不清楚。因此,本研究为深入研究地理标志辣椒产地环境与呈香关联性奠定基础。

参考文献

- [1] SINISGALLI C, VEZZA T, DIEZ-ECHAVE P, et al. The beneficial effects of red sun-dried *Capsicum annuum* L. cv senise extract with antioxidant properties in experimental obesity are associated with modulation of the intestinal microbiota[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2021, 65(3): 2000812.
- [2] IC E. Quantitative viscosity determination in irradiated major spices (black pepper, cardamom, cinnamon, ginger, and turmeric) by using a vibro viscometer for long-term storage[J]. *Food Control*, 2022, 133: 108679.
- [3] Food and Agriculture Organization. World Food and Agriculture-Statistical Yearbook 2021[M]. 2021.
- [4] YE Z, SHANG Z X, ZHANG S Y, et al. Dynamic analysis of flavor properties and microbial communities in Chinese pickled chili pepper (*Capsicum frutescens* L.): A typical industrial-scale natural fermentation process[J]. *Food Research International*, 2022, 153: 110952.
- [5] 陈添艳, 苏伟, 母应春, 等. 剥椒山笋后熟过程中微生物与挥发性风味物质的相关关系研究[J/OL]. *食品科学*, 2022. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220613.1209.131.html>. [CHEN T Y, SU W, MU Y C, et al. Study on the relationship between microorganism and volatile flavor substances during post-ripening process of chopped pepper bamboo shoots[J]. *Food Science*, 2022. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220613.1209.131.html>.]
- [6] CAI W C, WANG Y R, HOU Q C, et al. Rice varieties affect bacterial diversity, flavor, and metabolites of Zha-chili[J]. *Food Research International*, 2021, 147: 110556.
- [7] 王永晓, 詹萍, 田洪磊, 等. 基于 GC-MS 结合化学计量学方法探究特征清香味辣椒粉的香气特点[J]. *食品科学*, 2019, 40(8): 162-168. [WANG Y X, ZHAN P, TIAN H L, et al. Application of GC-MS combined with chemometrics to investigate the aroma characteristics of faint-scent chili powder[J]. *Food Science*, 2019, 40(8): 162-168.]
- [8] 白露露, 胡文忠, 刘程惠, 等. 不同口味辣椒酱中氨基酸组成分析及营养评价[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(22): 349-353. [BAI L L, HU W Z, LIU C H, et al. Amino acid composition and nutritional evaluation of different flavors of chili sauces[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(22): 349-353.]
- [9] LIN H B, BI X P, ZHOU B B, et al. Microbial communities succession and flavor substances changes during Pixian broad-bean paste fermentation[J]. *Food Bioscience*, 2021, 42: 101053.
- [10] 刘宇鹏, 张皓, 陈芳, 等. 贵州地方辣椒品种品质差异分析[J]. *中国瓜菜*, 2022, 35(1): 42-46. [LIU Y P, ZHANG H, CHEN F, et al. Analysis on differences of quality of local pepper varieties in Guizhou[J]. *China Cucurbits Vegetables*, 2022, 35(1): 42-46.]
- [11] 彭黎, 黄钧, 黄家全, 等. 不同产地和品种辣椒的特性差异分析[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(13): 159-167. [PENG C, HUANG J, HUANG J Q, et al. Analysis of the characteristics of peppers of different origins and varieties[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(13): 159-167.]
- [12] SLATNAR A. Metabolic variation among fruits of different chili cultivars (*Capsicum* spp.) using HPLC/MS[J]. *Plants*, 2021, 11(1): 101.
- [13] ZAMLJEN T, JAKOPIČ J, HUDINA M, et al. Influence of intra and inter species variation in chilies (*Capsicum* spp.) on metabolite composition of three fruit segments[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 4932.
- [14] 肖何, 刘洋, 王馨瑶, 等. 不同产地辣椒生育期品质分析[J/OL]. *食品工业科技*: 1-13. [2022-11-25]. doi:10.13386/j.issn1002-0306.2022080125. [XIAO H, LIU Y, WANG X Y, et al. Quality analysis of pepper growth period in different origins[J/OL]. *Science and Technology of Food Industry*: 1-13. [2022-11-25]. doi:10.13386/j.issn1002-0306.2022080125.]
- [15] 王雪梅, 孙文佳, 李亚隆, 等. 不同产地鲜辣椒发酵郫县豆瓣的品质分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(10): 213-221. [WANG X M, SUN W J, LI Y L, et al. Quality analysis of Pixian broad-bean pastes made with fresh hot peppers from different producing areas[J]. *Food Science*, 2020, 41(10): 213-221.]
- [16] 陈静茹, 王晓巍, 颜建明, 等. 甘谷辣椒产地环境及产品品质分析与评价[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(14): 251-256, 262. [CHEN J R, WANG X W, XIE J M, et al. Evaluation and analysis of planting environment and product quality of Gangu pepper[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(14): 251-256, 262.]
- [17] 杜勃峰, 丁筑红, 李达, 等. 基于 SPME-GC-MS 结合 ROAV 分析评价不同加工方式下皱椒辣椒粉风味品质[J]. *中国调味品*, 2019, 44(8): 76-80. [DU B F, DING Z H, LI D, et al. Analysis of flavor quality of *Capsicum annuum* paprika with different processing methods based on SPME-GC-MS combined with ROAV[J]. *China Condiment*, 2019, 44(8): 76-80.]
- [18] 熊学斌, 夏延斌, 张晓, 等. 不同品种辣椒挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(16): 161-164. [XIONG Xuebin, XIA Yanbin, ZHANG Xiao, et al. Gas chromatography-mass spectrometric analysis of volatile components in *Capsicum* powder from different cultivars[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(16): 161-164.]
- [19] 王雪雅, 陆宽, 孙小静, 等. 贵州不同辣椒品种的品质及挥发性成分分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(4): 212-218. [WANG Xueya, LU Kuan, SUN Xiaojing, et al. Quality and flavor analysis of different hot pepper varieties grown in Guizhou[J]. *Food Science*, 2018, 39(4): 212-218.]
- [20] 李莎, 杨苗, 南羽, 等. 四川省不同地理环境下辣椒果实辣椒

- 碱及VC含量差异[J]. [长江蔬菜](#), 2015, (10): 27-31. [LI Sha, YANG Miao, NAN Yu, et al. Content differences in capsaicinoids and vitamin C of peppers cultivated under different geographical environments in Sichuan Province[J]. [Journal of Changjiang Vegetables](#), 2015, (10): 27-31.]
- [21] ZHANG N, SUN B G, MAO X Y, et al. Flavor formation in frying process of green onion (*Allium fistulosum* L.) deep-fried oil [J]. *Food Research International*, 2019(121): 296-306.
- [22] 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 Y S, WANG H L, et al. Changes and principal component analysis of flavor components in ginkgo seed before and after enzymolysis-fermentation[J]. [Modern Food Science and Technology](#), 2021, 37(6): 251-263.]
- [23] 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]. [Journal of Food Safety and Quality](#), 2018, 29(9): 5288-5293.]
- [24] 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. [ZHOU X Y, DENG J, LI F Z, et al. Studies on the volatile components in fermented chili products[J]. [Journal of Food Science and Biotechnology](#), 2007, 26(1): 54-59.]
- [25] 张森, 肖富权, 刘佳, 等. 不同品种泡辣椒对特色川菜泡椒猪肝感官品质的影响[J]. [中国调味品](#), 2022, 47(3): 78-81, 87. [ZHANG M, XIAO F Q, LIU J, et al. Effects of different varieties of pickled peppers on the sensory quality of special Sichuan pig liver with pickled pepper[J]. [China Condiment](#), 2022, 47(3): 78-81, 87.]
- [26] 冯涛, 田怀香, 陈福玉. 食品风味化学[M]. 北京: 中国质检出版社, 2013: 88-89. [FENG T, TIAN H X, CHEN F Y. Food flavor chemistry[M]. Beijing: China Quality and Standards Press, 2013: 88-89.]
- [27] 斯波. 辣椒香味物质的提取分离及其应用[J]. 中国酿造, 2013, 32(3): 19-21. [SI B. Extraction, separation and application of chili flavor[J]. *China Brewing*, 2013, 32(3): 19-21.]
- [28] MAZIDA M M, SALLEH M M, OSMAN H, et al. 不同成熟阶段辣椒挥发性香味物质的固相微萃取分析[J]. [辣椒杂志](#), 2006, 4(2): 42-46. [MAZIDA M M, SALLEH M M, OSMAN H, et al. Analysis of volatile aromatic substances in peppers at different maturing stages by solid phase microextraction[J]. [Journal of China Capsicum](#), 2006, 4(2): 42-46.]
- [29] 丁筑红, 王知松, 郑文宇, 等. 不同包装条件干辣椒风味化合物的主成分分析[J]. 中国食品学报, 2014, 14(1): 285-292. [DING Z H, WANG Z S, ZHENG W Y, et al. Principal component analysis of volatile flavo compounds of dried peppers with different packaging[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2014, 14(1): 285-292.]
- [30] 张曼, 汤艳燕, 魏雪, 等. 不同产地鲜辣椒风味成分比较分析[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(14): 264-270. [ZHANG M, TANG Y Y, WEI X, et al. Comparison and analysis the flavor components of Zha-chili derived from different places in China[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(14): 264-270.]
- [31] 范智义, 张敏, 邓维琴, 等. 不同产地辣椒挥发性成分的对比研究[J]. 食品与发酵科技, 2022, 58(3): 113-118. [FAN Z Y, ZHANG M, DENG W Q, et al. Comparison of volatile compounds in red chilis with different origins[J]. *Food and Fermentation Science & Technology*, 2022, 58(3): 113-118.]