

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2015.06.006

文章编号:2095-6002(2015)06-0031-09

引用格式:田红玉,马变变,孙宝国,等.辣椒挥发性成分研究进展[J].食品科学技术学报,2015,33(6):31-39.



TIAN Hongyu, MA Bianbian, SUN Baoguo, et al. Recent process on volatile components of peppers[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015,33(6):31-39.

辣椒挥发性成分研究进展

田红玉, 马变变, 孙宝国, 杨绍祥, 刘永国

(北京工商大学食品学院/北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048)

摘要:辣椒是非常重要的蔬菜作物之一,在调味品中占有举足轻重的地位。综述涉及了近年国内外对辣椒挥发性成分研究取得的进展,主要包括品种、成熟程度、产品形式等多种因素对辣椒挥发性成分影响,以及利用气相色谱-闻香器联用仪鉴定出了多种辣椒香味活性成分。研究结果表明,辣椒香气与品种、产地、成熟程度、质量等因素有直接的联系。

关键词:辣椒;挥发性成分;分析;进展

中图分类号: TS255.1

文献标志码: A

辣椒是全球经济农业中最重要的蔬菜作物之一,现已成为仅次于豆类、番茄的第三大蔬菜作物。主要栽培品种包括一年生辣椒(*Capsicum annuum*)、下垂辣椒(*Capsicum baccatum*)、灌木状辣椒(*Capsicum frutescens*)、中国辣椒(*Capsicum chinenses*)和柔毛辣椒(*Capsicum pubescens*)^[1],其中一年生辣椒(*Capsicum annuum*)是分化最多、栽培最广泛的一个种。辣椒原产于中南美洲,明朝末年引入我国。目前我国辣椒资源已经非常丰富,品种已逾2200份,我国几乎所有的栽培品种包括甜椒、辣椒、朝天椒、簇生椒等都属于一年生辣椒(*C. annuum*)。辣椒在我国是仅次于大白菜的第二大蔬菜作物,我国已成为全球最大的辣椒生产、消费和出口国,约占全球生产总量的50%^[2]。辣椒及其带动的相关产业产生了巨大的经济效益。

辣椒可以作为蔬菜直接食用,但更多的是作为调味品广泛用于日常烹饪和食品加工中,对菜肴、加工食品的色泽和风味起到至关重要的作用。辣椒作为调味料对食品风味的贡献主要包括两个方面:辣

味和香气。辣椒辣味的研究至今已有一百多年的历史,取得了显著的进展,如产生辣味的成分已经分离鉴定,包括辣椒素(capsaicin, N-(4-羟基-3-甲氧基-苄基)-8-甲基-*trans*-6-壬烯酰胺)及其同系物,这类物质统称为辣椒素,其中辣椒素和二氢辣椒素占90%以上;而辣度的测量方法早在1912年就已建立,并一直沿用至今^[3];同时有关栽培、育种、品种、地理环境等对辣味的影响也都有大量的研究报道^[4-9]。因此对于辣味已经有了非常深入的认识。与辣味的研究相比,关于辣椒香气的研究则明显要晚很多,最早的文献报道始于20世纪60年代末^[10]。近年来随着分离分析手段的不断发展进步,有关辣椒挥发性成分的研究也逐渐活跃。

1 国外对辣椒挥发性成分的研究

辣椒经过几个世纪的发展演变,其种质资源目前已达7000多份,国外文献报道的辣椒挥发性成分研究涉及的品种也较多,在众多的辣椒品种中,柿子椒的研究报道相对较多,其他辣椒品种文献报道

收稿日期:2015-03-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31271932);科技部科技支撑计划项目(2011BAD23B01);北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(CIT&TCD20140306)。

作者简介:田红玉,女,教授,博士生导师,主要从事手性香料方面的研究。

相对较为零散。辣椒挥发性成分方面的研究进展按柿子椒和其他品种两大类介绍如下。

1.1 柿子椒挥发性成分

柿子椒(bell pepper)属于一年生辣椒(*C. annuum*)品种,通常不具有辣味。最早 Buttery 研究小组报道的就是柿子椒品种的挥发性成分分析^[10]。因为柿子椒食用方式以及作为调味品形式的多样性,柿子椒挥发性成分的文献报道主要集中在各种不同形式柿子椒产品挥发性成分研究,如新鲜辣椒、干辣椒、辣椒粉等。具有代表性的一些文献报道的柿子椒主要挥发性成分按柿子椒不同产品形式总结如表1。从表1可以看出,新鲜辣椒、干辣椒、辣椒粉3类产品共有的挥发性成分非常少,比较而言新鲜辣椒和干辣椒产品共同的挥发性成分相对较多,而每类产品都有许多特征的挥发性成分。下面就这3类产品研究进展情况分述如下。

1.1.1 新鲜柿子椒挥发性成分

经过多年研究,柿子椒中鉴定出的挥发性成分已经超过200种,但是确认对柿子椒香气产生贡献的香味活性成分并不多。文献报道的新鲜的青和(或)红的柿子椒的香味活性成分包括:2-甲氧基-3-异丁基吡嗪、(*E,Z*)-2,6-壬二烯醛、癸-2,4-二烯醛、柠檬烯、水杨酸甲酯、2,3-丁二酮、1-戊烯-3-酮、3-蒎烯、辛醛^[10-11],以及一些6个碳的醛和醇类化合物,如己醛、(*Z*)-3-己烯醛、(*Z*)-3-己烯醇、(*E*)-2-己烯醛和(*E*)-2-己烯醇^[12]。其中2-甲氧基-3-异丁基吡嗪是Buttery研究小组在1969年报道的在新鲜青柿子椒中检测到的^[10],是目前大家公认最特征的柿子椒挥发性成分之一。其具有典型的青香、柿子椒样的气息,在水溶液中的检测阈值达到2 ng/L。

在对新鲜柿子椒的挥发性成分进行分析时,辣椒果皮处理的不同方式会对检测结果产生显著的影响。将果皮组织用搅碎机搅碎后检测到的挥发性成分会明显多于切成小块处理的方式,尤其是含有6个碳的醛类和醇类^[11-12]。Wu等^[12]的研究表明,含有6个碳的醛类和醇类化合物是柿子椒果皮组织遭到破坏时C₁₈脂肪酸在脂加氧酶和过氧化氢酶的催化作用下裂解产生的。

Luning等^[11]还研究了新鲜柿子椒在不同成熟阶段的挥发性成分。研究结果表明在成熟阶段的红柿子椒挥发性成分数量及含量均明显降低,只有少数的挥发性成分的含量会增加,如具有杏仁香、果香、甜香味的(*E*)-2-己烯醛和(*E*)-2-己烯醇。

另外值得一提的是在柿子椒中检测到的硫醇类挥发性成分。含硫挥发性化合物广泛存在于各种蔬菜、水果和食品中,在目前检测到的食品挥发性成分中约占10%的比例^[13]。这类化合物通常具有阈值低、香气强的特点,尽管在食品中的含量一般非常低,但是对许多食物的香气有着非常重要的贡献,如新鲜洋葱中检测到的(2*R*,3*S*)-3-巯基-2-甲基-1-戊醇在水溶液中的阈值只有0.03 μg/kg^[14],煮熟西红柿中检测到的甲硫醚在水溶液中的阈值只有0.3 μg/kg^[15],它们分别为新鲜洋葱和煮熟的西红柿的特征香味成分。在柿子椒的挥发性成分的分析中也检测到了含硫挥发性成分,如3-甲硫基丙醛^[16]、二甲基三硫醚^[11,17]。

2004年雀巢公司Simian等^[18]报道了对柿子椒特征香气起到非常重要贡献的第一个硫醇类化合物2-庚硫醇,其在低浓度时具有柿子椒特征香气。该化合物是继1969年Buttery等^[10]报道柿子椒第一个特征香味活性成分2-甲氧基-3-异丁基吡嗪后的第二个特征香味活性成分。2-庚硫醇在生的青柿子椒和红柿子椒的含量都很低,但是煮熟后的青柿子椒和红柿子椒都能检测到,而成熟的红柿子椒中含量大约是青柿子椒的4倍。在此之前Luning等^[11]在通过GC-O分析柿子椒的香味活性成分时,也曾检测到具有典型柿子椒样气味的成分,但是却误归属为Δ-3-蒎烯。2-庚硫醇分子中含有一个手性中心,存在一对对映体,天然存在于柿子椒中2-庚硫醇的对映体组成情况并没有数据报道。Simian等^[18]分别以相应构型的2-庚醇为起始原料制备了2-庚硫醇的两个立体异构体,评香分析结果表明两个立体异构体的香气特征和阈值没有区别。此后Starkenmann等^[19]在柿子椒中检测到了产生2-庚硫醇的前体物半胱氨酸-S-加成物S-(2-庚基)-L-半光氨酸,进一步证实了2-庚硫醇的存在。

继Simian等的工作之后,芬美意公司Naef等^[20]通过琼脂糖凝胶有机汞衍生物对新鲜红柿子椒萃取物进行浓缩富集,专门针对含硫挥发性成分进行了研究。在柿子椒中又鉴定出19个新的硫醇类化合物和2个新的1,2-二硫杂戊烷类化合物,包括C₇和C₉饱和以及不饱和硫醇、β-巯基酮和醇、1,3-二硫醇、β-甲硫基硫醇等,这些新发现的含硫化合物结构都与Buttery等之前报道的C₇和C₉不饱和酮^[10]相关。这些含硫挥发性化合物大多具有令人愉快的水果、蔬菜、青香、烤香等香气。此后该公司

表1 新鲜柿子椒、干柿子椒及柿子椒粉的主要挥发性成分

Tab. 1 Major volatile components of fresh, dry bell pepper and bell pepper powder

柿子椒	化合物
新鲜、干柿子椒及柿子椒粉共有挥发性成分	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪(2-methoxy-3-isobutylpyrazine) ^[10-12,16,17,22] ; 2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪(2-methoxy-3-secbutylpyrazine) ^[11,16,22] ; (<i>E,Z</i>)-2,6-壬二烯醛(<i>(E,Z)</i> -2,6-nonadienal) ^[10-12,16,22] ; 2,3-丁二酮(2,3-butanedione) ^[11,16,17,22]
新鲜及干柿子椒共有挥发性成分	柠檬烯(limonene) ^[10,17] ; 3-蒎烯(3-carene) ^[11,22] ; <i>trans</i> - β -罗勒烯(<i>trans</i> - β -ocimene) ^[10,12,17] ; 2-甲基丁醛(2-methylbutanal) ^[17,22] ; 3-甲基丁醛(3-methylbutanal) ^[22] ; 己醛(hexanal) ^[10-12,17,22] ; (<i>E</i>)-2-己烯醛(<i>(E)</i> -2-hexenal) ^[10-12,17,22] ; 辛醛(octanal) ^[10-12,17,22] ; 壬醛(nonanal) ^[11,12,17] ; 苯甲醛(benzaldehyde) ^[10,12,17] ; 1-戊烯-3-酮(1-penten-3-one) ^[11,17,22] ; 2-庚酮(2-heptanone) ^[10,12,17,22] ; <i>trans</i> -3-庚烯-2-酮(<i>trans</i> -3-hepten-2-one) ^[10,12,17] ; 4-辛烯-3-酮(4-octen-3-one) ^[22] ; 二甲基三硫醚(dimethyltrisulphide) ^[11,17]
新鲜柿子椒特有的挥发性成分	文献[10]:联苯(biphenyl); 1-甲基萘(1-methylnaphthalene); 2-甲基萘(2-methylnaphthalene); 苯乙醛(phenylacetaldehyde); <i>trans,trans</i> -2,5-壬二烯-4-酮(<i>trans,trans</i> -2,5-nonadien-4-one); 水杨酸甲酯(methyl salicylate); 文献[11]:邻二甲苯(<i>o</i> -xylene); 1,2,4,5-四甲基苯(1,2,4,5-tetramethylbenzene)。文献[12]:2-乙基呋喃(2-ethyl furan); 对二甲苯(<i>p</i> -xylene); (<i>E</i>)-2-庚烯醛(<i>(E)</i> -2-heptenal); 乙酸乙酯(ethyl acetate)。文献[20]:(<i>E</i>)-3-庚烯-2-硫醇(<i>(E)</i> -3-heptene-2-thiol); (<i>Z</i>)-4-庚烯-2-硫醇(<i>(Z)</i> -4-heptene-2-thiol); (<i>E</i>)-4-庚烯-2-硫醇(<i>(E)</i> -4-heptene-2-thiol); 4-壬硫醇(4-nonanethiol); 2-壬硫醇(2-nonanethiol); 1-壬烯-4-硫醇(1-nonen-4-thiol); (<i>E</i>)-2-壬烯-4-硫醇(<i>(E)</i> -2-nonen-4-thiol); (<i>E</i>)-4-壬烯-2-硫醇(<i>(E)</i> -4-nonen-2-thiol); (<i>Z</i>)-4-壬烯-2-硫醇(<i>(Z)</i> -4-nonen-2-thiol); 2,4-庚二硫醇(2,4-heptane-dithiol); 2-巯基-4-庚酮(2-mercapto-4-heptanone); 4-巯基-2-庚酮(4-mercapto-2-heptanone); 4-甲硫基-2-庚硫醇(4-methylthio-2-heptanethiol); 2-甲硫基-4-庚硫醇(2-methylthio-4-heptanethiol); 3-甲基-5-丙基-1,2-二硫杂环戊烷(3-methyl-5-propyl-1,2-dithiolane); 2-巯基-4-庚醇(2-mercapto-4-heptanol); 4-巯基-2-庚醇(4-mercapto-2-heptanol); 2,4-壬二硫醇(2,4-nonane-dithiol); 3-甲基-5-戊基-1,2-二硫杂环戊烷(3-methyl-5-pentyl-1,2-dithiolane); 1-(2-噻唑基)-2-戊硫醇(1-(2-thienyl)-2-pentanethiol); 4-巯基-2-壬醇(4-mercapto-2-nonanol)。文献[22]:(<i>E</i>)-2-己烯醇(<i>(E)</i> -2-hexenol); (<i>Z</i>)-3-己烯醇(<i>(Z)</i> -3-hexenol); (<i>Z</i>)-2-己烯醛(<i>(Z)</i> -2-hexenal); (<i>E</i>)-2-壬烯醛(<i>(E)</i> -2-nonenal)。文献[10,12]:2-戊基呋喃(2-pentylfuran); 萘(naphthalene); 糠醛(furfural); 1-壬烯-4-酮(1-nonen-4-one); <i>trans</i> -2-壬烯-4-酮(<i>trans</i> -2-nonen-4-one)。文献[11,12]: <i>cis</i> -罗勒烯(<i>cis</i> -ocimene); <i>trans</i> -2-己烯醇(<i>trans</i> -2-hexenol)。文献[18,20]:2-庚硫醇(2-heptanethiol)。文献[10-12]: <i>cis</i> -3-己烯醇(<i>cis</i> -3-hexenol)。文献[11,12,22]:己醇(hexanol); (<i>Z</i>)-3-己烯醛(<i>(Z)</i> -3-hexenal)。文献[10-12,16]:芳樟醇(linalool)
干柿子椒特有的挥发性成分	文献[17]:二乙氧基乙烷(diethoxyethane); 2-甲基呋喃(2-methylfuran); 1-甲基-1H-吡咯(1-methyl-1H-pyrrole); 1-丁醇(1-butanol); 1-戊烯-3-醇(1-peten-3-ol); 3-甲基-1-丁醇(3-methyl-1-butanol); 戊醇(amylic alcohol); 1-己醇(1-hexanol); 1-辛烯-3-醇(1-octen-3-ol); 丙醛(propanal); 2-甲基丙醛(2-methylpropanal) ^[22] ; 丁醛(butanal); 戊醛(pental); <i>cis</i> -2-庚烯醛(<i>cis</i> -2-heptenal); 庚醛(heptanal); (<i>E</i>)-2-癸烯醛(<i>(E)</i> -2-decenal); β -环柠檬醛(β -cyclocitral); 2-丁酮(2-butanone); 3-戊烯-2-酮(3-penten-2-one); 2-戊酮(2-pentanone); 2,3-戊二酮(2,3-pentanedione) ^[22] ; 4-甲基-2-己酮(4-methyl-2-hexanone); 5-甲基-2-己酮(5-methyl-2-hexanone); 2,3-己二酮(2,3-hexadione); 6-甲基-5-庚烯-2-酮(6-methyl-5-hepten-2-one); 乙酸(acetic acid); 乙酸甲酯(methyl acetate); 二甲基硫醚(dimethylsulphide); 二甲基二硫醚(dimethyldisulphide); 叔十二烷基硫醇(tert-dodecanethiol)(注:标注了 ^[22] 的化合物为同时也在文献[22]报道的成分)
柿子椒粉特有的挥发性成分	文献[16]:2-甲氧基-3-异丙基吡嗪(3-isopropyl-2-methoxypyrazine)(摩洛哥); 2-乙酰基-1-吡咯啉(2-acetyl-1-pyrroline); 1-甲氧基-4-丙烯基苯(1-methoxy-4-propenylbenzene); 3-甲基吲哚(3-methylindole); 2-苯基乙醇(2-phenylethanol); 4-甲基苯酚(4-methylphenol); 4-乙基苯酚(4-ethylphenol); 4-烯丙基-2-甲氧基苯酚(4-allyl-2-methoxyphenol)(摩洛哥); 3-甲硫基丙醛(methional); (<i>E,E</i>)-2,4-壬二烯醛(<i>(E,E)</i> -2,4-nonadienal); (<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛(<i>(E,E)</i> -2,4-decadienal); 癸醛(decanal); 香草素(vanillin); 1-己烯-3-酮(1-hexen-3-one)(摩洛哥); 1-庚烯-3-酮(1-hepten-3-one); 1-辛烯-3-酮(1-octen-3-one); (<i>Z</i>)-1,5-辛二烯-3-酮(<i>(Z)</i> -1,5-octadien-3-one)(摩洛哥); 1-壬烯-3-酮(1-nonen-3-one)(摩洛哥); β -紫罗兰酮(β -ionone); 2,3-二氢-5-羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮(2,3-dihydro-5-hydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-one); 3-羟基-2-甲基吡喃酮(3-hydroxy-2-methyl-pyrone); 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮(4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone); 3-羟基-4,5-二甲基-2(5H)-呋喃酮(3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone); 丙酸(propionic acid)(匈牙利); 2-甲基丙酸(2-methylpropionic acid); 丁酸(butanoic acid); 2(3)-甲基丁酸(2/3-methylbutanoic acid); 苯乙酸(phenylacetic acid); γ -壬内酯(γ -nonalactone)(摩洛哥)(注:化合物后面未注明产地的表明在匈牙利和摩洛哥两地产的柿子椒粉种都存在)

文献[10]:美国加州,青柿子椒。文献[11]:荷兰,绿熟期、变色期和完熟期的柿子椒。文献[12]:产地及成熟状态不明的新鲜柿子椒。文献[16]:匈牙利及摩洛哥,柿子椒粉。文献[17]:智利、匈牙利以及土耳其,红柿子椒。文献[18]:产地不明,青、红柿子椒。文献[20]:西班牙,红柿子椒。文献[22]:荷兰,青、红柿子椒以及成熟的白、黄柿子椒

的研究人员证实了这些硫醇类化合物来源于柿子椒中相应的非挥发性前体物半胱氨酸-S-加成物^[21]。

1.1.2 干柿子椒挥发性成分

van Ruth等^[17]对市售干柿子椒复水后在模拟口腔唾液的溶液中的挥发性成分进行研究,利用GC-O鉴定出的香味活性成分包括2-甲基丙醛、2(3)-甲基丁醛、2,3-丁二酮、1-戊烯-3-酮、己醛、2-甲氧基-3-异丁基吡嗪、庚醛、 β -罗勒烯、*trans*-3-庚烯-2-酮、二甲基三硫醚、 β -环柠檬醛。Luning等^[22]研究了热空气(65℃)烘干柿子椒对其香味活性成分的影响。发现之前柿子椒在新鲜状态时含有的很多成分减少甚至消失,如6个碳的醛类、醇类、辛醛等,同时增加了一些可能因不饱和脂肪酸自氧化产生的新的成分,如4-辛烯-3-酮、(*E*)-2-庚烯醛、(*E*)-2-辛烯醛、(*E,Z*)和(*E,E*)-2,4-庚二烯醛、癸醛和(*E*)-2-壬烯醛,还有一些可能经由Strecker降解产生的成分,包括2-甲基丙酸、2(3)-甲基丁酸、2-甲基丙醛以及2(3)-甲基丁醛。

1.1.3 柿子椒粉挥发性成分

Ziemmermann和Schieberle对匈牙利产地的柿子椒粉的挥发性成分进行了研究,通过香味稀释法(aroma extract dilution analysis, AEDA)确认了35种香味活性成分,大多数成分与其他文献报道相同,但呋喃酮类化合物为首次报道,其中 β -紫罗兰酮、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮、3-羟基-4,5-二甲基-2(5H)-呋喃酮以及2(3)-甲基丁酸这5个化合物香味稀释因子最高^[16]。同时他们还比较了摩洛哥产地的柿子椒粉的香味活性成分,除了在匈牙利产地柿子椒粉中发现的香味活性成分外,还检测到了10余种其他活性成分,香味稀释因子最高的前5位化合物包括4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮、3-羟基-4,5-二甲基-2(5H)-呋喃酮、2,3-二氢-5-羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮、3-甲硫基丙醛和苯乙酸,而排在前两位的呋喃酮类化合物稀释因子要比匈牙利产地的低得多。因此两地产的柿子椒粉整体香气有明显区别。

1.2 其他辣椒品种挥发性成分

其他辣椒品种挥发性成分的文献按研究问题主要分为以下4类。1)辣椒不同成熟阶段挥发性成分的研究;2)不同品种的辣椒挥发性成分研究;3)辣椒果实不同部位挥发性成分的研究;4)健康辣椒与病害辣椒挥发性成分比较研究。

1.2.1 辣椒不同成熟阶段挥发性成分的研究

Pino等^[23]先后对墨西哥和哥伦比亚的两个辣椒品种在绿熟期和完熟期两个阶段的挥发性成分进行了分析^[23-24]。墨西哥辣椒(Habanero)(*C. chinense*)和完熟期两个阶段都含有大量的强果香味的脂肪酸酯类化合物,主要包括异丁酸酯类、2-甲基丁酸酯类、异戊酸酯类和己酸酯类;两个阶段共同含有的主要香味活性成分包括(*E*)-2-己烯醛、3-甲基丁酸己酯、异戊酸(*Z*)-3-己烯酯、戊酸己酯、3,3-二甲基环己醇和十六烷酸。但是完熟期阶段很多青香味的成分含量减少甚至消失,如(*E*)-2-己烯醛和(*Z*)-3-己烯醇,而含量增加的成分包括(*E*)-2-己烯醇和一些果香味的酯类化合物。哥伦比亚辣椒(Piquín)(*C. annum*)在完熟期的挥发性成分含量和种类明显降低,其中包括果香味的酯类化合物^[24]。

Junior等^[25]对巴西3个辣椒品种(Malagueta(*C. frutescens*),Dedo-de-moça(*C. baccatum*),Murupi(*C. chinense*))在绿熟期和完熟期两个阶段的挥发性成分进行了分析。在辣椒(Malagueta)中共检测到83种挥发性成分,主要为酯类和醇类的化合物;在辣椒(Dedo-de-moça)中检测到49种挥发性成分,主要为单萜和醛类化合物;在辣椒(Murupi)中检测到77种挥发性成分,大多数为酯类和倍半萜类化合物。研究表明通常情况下绿熟期阶段辣椒挥发性成分的含量及种类均要高于完熟期;3种辣椒中辣椒(Dedo-de-moça)变化最为明显。最近该小组采用二维GC-TOF-MS对上述3个品种的辣椒进行了进一步的研究,共检测到184种挥发性成分,其中123种成分是首次在巴西辣椒中检测到。辣椒在成熟过程中青香味成分逐渐被果香味的成分替代。3个品种的特征成分与前面的研究结果类似^[26]。

1.2.2 不同品种的辣椒挥发性成分研究

Pino等^[27]还对墨西哥辣椒(Habanero)3个不同果实颜色(红色、桔色和棕色)的变种的挥发性成分进行了研究。这3个变种的主要挥发性成分与该小组之前研究结果相同^[23],但是这3个变种之间有明显的区别,尤其是红色品种,果香味的酯类化合物偏低,在桔色和棕色果实中检测到了2-异丁基-3-甲氧基吡嗪,而红色果实则没有。他们对古巴产地的辣椒(Cachucha,与Habanero都属于*C. chinense*品种)的3个培育变种进行香味活性成分的比较研究,研究结果表明不同的培育变种对挥发性的香味

活性成分有明显影响,在检测到的一百多个挥发性成分中异戊酸己酯、戊酸己酯、2-甲基丁酸己酯、3,3-二甲基环己醇、 γ -雪松烯和大根香叶烯 D 为最主要的香味活性成分^[28]。

IFF 公司研究人员对几个著名的辛辣的辣椒品种的挥发性成分进行了研究,包括 Habanero (*C. chinense*)、青的 Serrano 和红辣椒 (*C. annuum*)、Cumari (*C. praetermissum*) 以及红的和青的 Malaguetta (*C. frutescens*) 几个品种^[29]。研究结果表明这几个品种挥发性成分组成大多数相似,除了以前文献报道过的一些特征挥发性成分外,它们均含有 4-甲基戊基羧酸酯类的化合物,但是 Serrano 辣椒比较特殊,其 4-甲基戊基羧酸酯类含量相对低,而且还含有 6-甲基-(*E*)-8-壬烯酸酯类的挥发性成分。

Rodríguez-Burruezo 小组近几年对西班牙产地的不同辣椒品种进行了较为细致的研究^[30-32]。该小组在 2010 年对西班牙 16 个不同辣椒品种的挥发性成分进行了分析,共检测到 300 多种挥发性成分,酯类和萜类为主要挥发性成分,同时还包括少量含氮、含硫化合物、酚类、醇类、羰基类等成分。嗅闻实验结果表明至少存在 23 种具有香味活性成分,这些香味活性成分造成了不同品种的香气差别。这些活性成分分为两大类,一类具有果香味,另一类具有青香味。属于 *C. Chinense* 和 *C. frutescens* 两个类别的品种通常具有果香;而具有果香和青香两类活性成分的不同组合带来了 *C. annuum* 类别下不同品种香气的差异性^[30]。对西班牙两个小品种辣椒 Ají (*C. Baccatum*) 和 Rocoto (*C. pubescens*) 挥发性成分和 *C. Chinense* 品种进行了比较,*C. Chinense* 品种表现出较强的果香/异国风味 (*exotic*),而两个小品种辣椒则呈现出壤香、蔬菜香、柿子椒样气息,rocoto 品种还呈现出黄瓜的气息^[31]。此外他们还对 *C. annuum* 和 *C. Chinense* 两个类别的多个品种及杂交品种进行了研究,杂交品种的挥发性成分的数量通常介于两个母体之间或者高于相应的母体^[32]。

1.2.3 辣椒果实不同部位挥发性成分的研究

众所周知辣椒素在辣椒不同部位的含量是不同的,辣椒胎座中辣椒素含量最高,辣椒籽其次,而辣椒果皮中的含量最低。大多数文献报道的是去除了胎座和辣椒籽的辣椒果皮挥发性成分的研究,而对辣椒胎座和辣椒籽挥发性成分的情况还很少有文献报道。Rodríguez-Burruezo 小组在对 *C. annuum* 和

C. Chinense 两个类别的多个品种及杂交品种进行研究时,研究了辣椒果皮和辣椒胎座/籽中挥发性成分的情况,结果表明和辣椒素含量类似,在辣椒胎座/籽中挥发性成分的含量要高于果皮,但挥发性成分的种类相似^[32]。

1.2.4 健康辣椒与病害辣椒挥发性成分比较研究

韩国研究人员发现可将辣椒果实挥发性成分检测结果作为质量检测的依据。他们对新鲜的健康辣椒与病害辣椒 (*C. annuum*) 挥发性成分进行了比较研究,发现自然感染或人工接种感染炭疽病的辣椒挥发性成分比健康辣椒明显增多,而在两种途径感染的病害辣椒果实中都检测到了少量的吡啶类成分,被认为是与炭疽病有关的特征成分^[33]。该研究小组人员还对健康辣椒和感染了不同程度的炭疽病的辣椒做成的辣椒粉的挥发性成分进行了分析,健康辣椒制成的辣椒粉主要挥发性成分包括乙酸、丙醛、N-甲基吡咯和 2-甲基丙醛;而中度或重度感染炭疽病的病害辣椒制成的辣椒粉主要挥发性成分包括 9,12-十八二烯酸乙酯、乙酸、十六烷酸甲酯、N-甲基吡咯和糠醇,而且三甲胺和异山梨醇只在病害果实的辣椒粉中存在。因此可将此作为区分健康果实辣椒粉和病害果实辣椒粉的依据^[34]。

2 国内对辣椒挥发性成分的研究

近年来国内也有研究人员陆续报道过一些关于辣椒香气成分的研究,主要研究涉及对不同形式辣椒产品的挥发性成分分析,包括干辣椒、辣椒粉、泡椒、辣椒油树脂、油辣椒和新鲜的辣椒这几类产品。

2.1 干辣椒挥发性成分的研究

张恩让等^[35]和高瑞萍等^[36]分别对贵州产地不同辣椒品种制成的干辣椒的挥发性成分进行了分析,报道了检测到的挥发性成分的种类和相对含量,挥发性成分包括酯类、醛酮类、醇类及烃类等化合物。有文献报道了污染菌对干辣椒风味物质的影响,研究结果表明染菌后的干辣椒挥发性成分的种类及含量明显下降^[37-38]。

2.2 辣椒粉挥发性成分的研究

熊学斌等^[39-40]报道了几个不同辣椒品种制成的辣椒粉的挥发性成分。研究的辣椒品种涉及灯笼椒、红干椒、越野椒和野山椒,检测到的辣椒粉的主要挥发性成分包括酯类和萜烯类,并认为挥发性成分与辣椒辣度有一定的联系,辣度越大,酯类物质含

量较高,刺激性气味较为明显,而辣度越小,萜烯类物质含量较高,芳香性气味较明显^[39]。

2.3 泡椒挥发性成分的研究

关于泡椒挥发性成分的文献报道相对较多,内容涉及了发酵过程、不同乳酸菌发酵技术对泡椒以及泡椒汁挥发性成分的影响^[41-46]。肖作兵等^[47]报道了四川产地的用3个不同品种辣椒(双金条辣椒、子弹头辣椒和墨西哥辣椒)制成的3种泡椒产品的挥发性成分,挥发性成分的提取采用固相微萃取方法,共检测到67个挥发性成分,包括羧酸类、烷烃类、醇类、酯类、萜烯类、醛酮类、酚类等成分,其中部分化合物通过标准品进行了确认,通过GC-O检测到45个香味活性成分,主要包括乙酸、2-乙基苯酚、L-芳樟醇、十三烷、丁酸丁酯和 δ -3-蒎烯。3种泡椒产品中双金条泡椒酸味最浓,子弹头泡椒次之,而墨西哥泡椒酸味最弱。

2.4 辣椒油树脂挥发性成分的研究

曹雁平等^[48]以河北望都产地的朝天椒为原料,研究了以无水乙醇为萃取剂通过超声辅助萃取得到的风干辣椒和焙烤辣椒油树脂的挥发性成分。在风干辣椒油树脂中检测到28种挥发性成分,其中烃类成分含量接近60%;而焙烤辣椒油树脂检测到32种挥发性成分,主要包括芳烃类、醇类和烯烃类。前者香气以青香味为主,而后者有明显油炸辣椒的香味。

2.5 油辣椒挥发性成分的研究

油辣椒是以干辣椒作为调味基料,根据一定的配比加入其他的调味料如胡椒、食盐、白糖等后加工而成。刘艳敏等^[49]报道了以贵州产地8种不同品种辣椒为原料制成的油辣椒的挥发性成分,共检测到40种挥发性成分,油辣椒主要挥发性成分为萜烯类和酯类,含量较高的萜烯类包括柠檬烯、 β -月桂烯、桉烯、罗勒烯;酯类物质中以乙酸芳樟酯为代表;其他对油辣椒香气有贡献的成分包括:3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、甲硫基丙醛、2-乙酰呋喃、2-乙基呋喃、2,5-二甲基吡嗪、甲基吡嗪等。

2.6 新鲜辣椒挥发性成分的研究

国内关于新鲜辣椒挥发性成分的报道相对较少。只有中国农业大学薛文通研究小组先后对遵义产地的一种辣椒(*C. frutescens*)和湖南产地玻璃椒(*C. annuum*)在不同成熟阶段的新鲜辣椒挥发性成分进行了分析,挥发性成分采用同时蒸馏萃取方式提取^[50-51]。遵义产地辣椒(*C. frutescens*)共检测到

85种挥发性成分,在绿熟期、转色期和完熟期3个阶段的挥发性成分分别为40种、53种和65种,在辣椒成熟过程中烯烃、醛、酮类的含量增加,醇、酯类成分含量降低,芳烃类成分在完熟期消失^[50]。湖南产地玻璃椒(*C. annuum*)共检测到81种挥发性成分,在绿熟期、转色期和完熟期3个阶段的挥发性成分分别为22种、44种和61种,在绿熟期的主要挥发性成分包括己醛、2-己烯醛和丙酸2-甲基己酯,在转色期2-戊醇含量较高,而3-己烯醇为完熟期特征的挥发性成分^[51]。该小组的研究结果表明,上述两种辣椒随着成熟度的增加挥发性成分的数量增加,与国外文献报道的变化规律相反。

与国外研究相比,国内对辣椒挥发性成分的研究还非常少而且研究内容局限,而且这些针对我国辣椒产品香气成分的研究普遍存在如下问题。1)挥发性成分定性及定量手段不够严谨,定性通常只是通过质谱数据库检索匹配或保留指数比较,定量通过简单的面积归一化方法;2)研究结果大多只是列出了GC-MS检测出的挥发性成分,然后根据其含量以及文献对挥发性成分香气的描述来推测其对香气的贡献。挥发性成分对香气的贡献与其含量没有绝对的正比关系,而是由香气阈值和浓度两方面的因素决定的,因此需要GC-O、香味稀释因子分析(AE-DA)等手段来确定挥发性成分中真正对香味产生贡献的组分,即香味活性成分;3)对研究的对象缺乏基本的说明。除了文献[50]和文献[51]中注明了辣椒的品种之外,其他文献均没有对研究的辣椒的品种进行说明。基于以上原因,我国辣椒特有品种的特征香味活性成分、品种及地理位置等因素挥发性成分的影响都没有可靠的数据和明确的结论。

3 结束语

辣椒是我国重要的蔬菜品种,在鲜食蔬菜和调味品中都占有举足轻重的地位。我国辣椒育种技术经过多年的发展,培育出了一系列高产抗性优良的新品种。随着生产和消费水平的提高以及育种技术的进步,辣椒育种已从以抗病高产为主要目标转入以改善品质为主要目标。香气是辣椒品质的重要指标之一。国外经过近些年的研究,已经对一些辣椒品种的香味活性成分有了基本的认识。大量的研究表明,辣椒香气与品种、产地、成熟程度、质量等因素有直接的关系,因此辣椒香味活性成分的研究具有

重要意义,特征香味活性成分可用于品种区分、产地鉴别、品质评价等。与国外的研究相比,目前对国内辣椒品种挥发性成分的研究还非常不足。因此以国内代表性的辣椒品种为研究对象对其香味活性成分开展研究,建立香气和品种之间的定性定量关系,对我国辣椒品种改善、产品标准建立、产品质量鉴别具有积极的意义。

参考文献:

- [1] 朱德蔚,王德槟,李锡香. 中国作物及其野生近缘植物·蔬菜作物卷[M]. 北京:中国农业出版社,2008:709.
- [2] 李晴,韩玉珠,张广臣. 国内外辣椒产业现状与发展趋势[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(9): 2278-2281.
- [3] Scoville W L. Note on *Capsicum* [J]. J Am Pharm Assoc, 1912, 1: 453-454.
- [4] Estrada B, Pomar F, Díaz J, et al. Pungency level in fruits of the Padrón pepper with different water supply [J]. Sci Hort, 1999, 81: 385-396.
- [5] Jarret R L, Perkins B, Fan Titan, et al. Using EIA to screen *Capsicum* spp. germplasm for capsaicinoid content [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2003, 16(2): 189-194.
- [6] Kurian A L, Starks A N. HPLC analysis of capsaicinoids extracted from whole orange habañero chili peppers [J]. J Food Sci, 2002, 67(3): 956-962.
- [7] Zewdie Y, Bosland P W. Capsaicinoid inheritance in an interspecific hybridization of *Capsicum annuum* × *C. chinense* [J]. Journal of the American Society for Horticultural Science, 2000, 125(4): 448-453.
- [8] Juangsamoot J, Ruangviriyachai C, Techawongstien S, et al. Determination of capsaicin and dihydrocapsaicin in some hot chilli varieties by RP-HPLC-PDA after magnetic stirring extraction and clean up with C₁₈ cartridge [J]. International Food Research Journal, 2012, 19: 1217-1226.
- [9] Barbero G F, Ruiz A G, Liazid A, et al. Evolution of total and individual capsaicinoids in peppers during ripening of the Cayenne pepper plant (*Capsicum annuum* L.) [J]. Food Chem, 2014, 153: 200-206.
- [10] Buttery R G, Seifert R M, Guadagni D G, et al. Characterization of some volatile constituents of bell peppers [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1969, 17(6): 1322-1327.
- [11] Luning P A, de Rijk T, Wichers H J, et al. Gas chromatography, mass spectrometry, and sniffing port analyses of volatile compounds of fresh bell peppers (*Capsicum annuum*) at different ripening stages [J]. J Agric Food Chem, 1994, 42(4): 977-983.
- [12] Wu C M, Liou S E. Effect of tissue disruption on volatile constituents of bell peppers [J]. J Agric Food Chem, 1986, 34(4): 770-772.
- [13] Blank I. Sensory relevance of volatile organic sulfur compounds in food [C] // Reineccius G A, Reineccius T A(eds). ACS Symposium Series 826. Washington D C: American Chemical Society, 2002: 25-53.
- [14] Widder S, Sabater Lüntzel C, Dittner T, et al. 3-Mercapto-2-methylpentan-1-ol, a new powerful aroma compound [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(2): 418-423.
- [15] Buttery R G, Teranishi R, Ling L C, et al. Quantitative and sensory studies on tomato paste volatiles [J]. J Agric Food Chem, 1990, 38(1): 336-340.
- [16] Zimmermann M, Schieberle P. Important odorants of sweet bell pepper powder (*Capsicum annuum* cv. *annuum*): differences between samples of Hungarian and Moroccan origin [J]. European Food Research and Technology, 2000, 211(3): 175-180.
- [17] van Ruth S M, Roozen J P. Gas chromatography/sniffing port analysis and sensory evaluation of commercially dried bell peppers (*Capsicum annuum*) after rehydration [J]. Food Chem, 1994, 51: 165-170.
- [18] Simian H, Robert F, Blank I. Identification and synthesis of 2-heptanethiol, a new flavor compound found in bell peppers [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(2): 306-310.
- [19] Starkenmann C, Le Calvé B, Niclass Y, et al. Olfactory perception of cysteine-S-conjugates from fruits and vegetables [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(20): 9575-9580.
- [20] Naef R, Velluz A, Jaquier A. New volatile sulfur-containing constituents in a simultaneous distillation-extraction extract of red bell peppers (*Capsicum annuum*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(2): 517-527.
- [21] Starkenmann C, Niclass Y. New cysteine-S-conjugate precursors of volatile sulfur compounds in bell peppers (*Capsicum annuum* L. cultivar) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(7): 3358-3365.
- [22] Luning P A, Ebbenhörst-Seller T, de Rijk T, et al. Effect of hot-air drying on flavor compounds of bell peppers (*Capsicum annuum*) [J]. J Sci Food Agric,

- 1995, 68: 355–365.
- [23] Pino J, Sauri-Duch E, Marbot R. Changes in volatile compounds of Habanero chile pepper (*Capsicum chinense* Jack. Cv. Habanero) at two ripening stages [J]. Food Chemistry, 2006, 94(3): 394–398.
- [24] Forero M D, Quijano C E, Pino J. Volatile compounds of chile pepper (*Capsicum annuum* L. var. *glabriusculum*) at two ripening stages [J]. Flavour Fragr J, 2009, 24: 25–30.
- [25] Junior S B, Tavares A M, Filho J T, et al. Analysis of the volatile compounds of Brazilian chilli peppers (*Capsicum* spp.) at two stages of maturity by solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Research International, 2012, 48(1): 98–107.
- [26] Junior S B, Março P H, Valderrama P, et al. Analysis of volatile compounds in *Capsicum* spp. by headspace solid-phase microextraction and GC × GC-TOFMS [J]. Analytical Methods, 2015, 7: 521–529.
- [27] Pino J, González M, Ceballos L, et al. Characterization of total capsaicinoids, colour and volatile compounds of Habanero chilli pepper (*Capsicum chinense* Jack.) cultivars grown in Yucatan [J]. Food Chemistry, 2007, 104(4): 1682–1686.
- [28] Pino J, Fuentes V, Barrios O. Volatile constituents of Cachucha peppers (*Capsicum chinense* Jacq.) grown in Cuba [J]. Food Chemistry, 2011, 125(3): 860–864.
- [29] Da Costa N C, Agyemang D, Bussetti A M, et al. Comparative analysis of a variety of chili peppers: including components identified in chili peppers for the first time [C]//Tunick M H, de Mejía E G (eds). ACS Symposium Series 1109. Washington D C: American Chemical Society, 2012: 25–42.
- [30] Rodríguez-Burruezo A, Kollmannsberger H, González-Mas M C, et al. HS-SPME comparative analysis of genotypic diversity in the volatile fraction and aroma-contributing compounds of *Capsicum* fruits from the *annuum-chinense-frutescens* complex [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(7): 4388–4400.
- [31] Kollmannsberger H, Rodríguez-Burruezo A, Nitz S, et al. Volatile and capsaicinoid composition of ají (*Capsicum baccatum*) and rocoto (*Capsicum pubescens*), two Andean species of Chile peppers [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(9): 1598–1611.
- [32] Moreno E, Fita A, González-Mas M C, et al. HS-SPME study of the volatile fraction of *Capsicum accessions* and hybrids in different parts of the fruit [J]. Sci Hort, 2012, 135: 87–97.
- [33] Kim I K, Abd El-Aty A M, Shin H C, et al. Analysis of volatile compounds in fresh healthy and diseased peppers (*Capsicum annuum* L.) using solvent free solid injection coupled with gas chromatography-flame ionization detector and confirmation with mass spectrometry [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007, 45(3): 487–494.
- [34] Ko A Y, Rahman Md M, Abd El-Aty A M, et al. Identification of volatile organic compounds generated from healthy and infected powdered chili using solvent-free solid injection coupled with GC/MS: application to adulteration [J]. Food Chem, 2014, 156: 326–332.
- [35] 张恩让,任媛媛,胡华群,等. 6个品种辣椒干的挥发性成分比较研究[J]. 种子, 2009, 28(10): 88–90.
- [36] 高瑞萍,刘嘉,蒋智钢,等. 遵义朝天红干辣椒挥发性风味物质的 HS-SPME-GC-MS 分析 [J]. 中国调味品, 2013, 38(10): 78–80.
- [37] 郑文字,王知松,刘海,等. 污染菌对干辣椒营养与风味品质的影响 [J]. 贵州农业科学, 2013, 41(2): 154–158.
- [38] 丁筑红,刘海,郑文字,等. 染菌培养干辣椒挥发性风味化合物的分析及变化特征 [J]. 食品科学, 2013, 34(10): 130–134.
- [39] 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.
- [40] 熊学斌,夏延斌,张晓,等. 椒盐辣椒粉加工工艺优化及其挥发性成分分析 [J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(8): 857–864.
- [41] 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.
- [42] 唐鑫,夏延斌,吴灿. 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, 1433.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 韩江雪,丁筑红,李仲军,等. 不同乳酸菌强化接种发酵辣椒挥发性风味成分分析 [J]. 食品科学, 2012,

- 33(10): 179 – 183.
- [47] Xiao Z B, Zhu J C, Feng T, et al. Comparing of volatile components in Chinese traditional pickled peppers using HS-SPME-GC-MS, GC-O and multivariate analysis [J]. *Nat Prod Res*, 2010, 24(20): 1939 – 1953.
- [48] 曹雁平, 张东. 固相微萃取-气象色谱质谱联用分析辣椒油树脂挥发性成分[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(1): 108 – 111.
- [49] 刘艳敏, 吴拥军, 王亚娟, 等. 贵州油辣椒挥发性风味物质分析[J]. *食品科学*, 2013, 34(20): 221 – 227.
- [50] Liu R, Xiong K, Luo Y, et al. Changes in volatile compounds of a native Chinese chilli pepper (*Capsicum frutescens* var) during ripening [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2009, 44: 2470 – 2475.
- [51] Liu Rong, Xiong Ke, Dai Xiongze, et al. The effects of maturity on chilli pepper volatile components determined by SDE, GC-MS and HPLC[J]. *Natural Product Communications*, 2010, 5(6): 985 – 990.

Recent Process on Volatile Components of Peppers

TIAN Hongyu, MA Bianbian, SUN Baoguo, YANG Shaoxiang, LIU Yongguo
(*School of Food and Chemical Engineering/Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*)

Abstract: Pepper is one of important vegetables, which plays a very important role in condiments. Pepper contributes to food flavors as condiments from two aspects, pungency and aroma. This paper describes the recent process on volatile components of pepper around the world. Varieties, maturity, and product forms are the main factors affecting volatile components of pepper and GC-O has been used to identify the odor-active components in pepper. The aroma of pepper is directly related to variety, product origin, maturity and quality.

Key words: peppers; volatile components; analysis; process

(责任编辑:李 宁)