

“郫县豆瓣”色价和辣度的分析

马 媛¹, 樊 巧², 刘 平¹, 车振明¹

(1. 西华大学生物工程学院, 四川 成都 610039; 2. 西南大学食品科学学院, 重庆 400716)

摘 要: 以某品牌特、一、二级“郫县豆瓣”为样本, 分别选择索氏提取、丙酮超声波提取以及乙酸乙酯超声波提取其中的辣椒红色素, 通过分光光度法检测其吸光度, 对比分析色价差异; 采用高效液相色谱法测定其中辣椒素和二氢辣椒素的含量, 采用国际通用的斯科维尔指数和辣度来表示“郫县豆瓣”的辣味程度。结果表明: 丙酮超声波提取法提取效果最好, 可用于“郫县豆瓣”的色价测定, 各等级“郫县豆瓣”的色价均高于0.4, 随着等级的降低而减小, 但各等级间差异不显著; 超声波提取、高效液相色谱法测得某品牌特级“郫县豆瓣”的辣度为23~28; 一级为14~21; 二级为13~15。

关键词: 郫县豆瓣; 色价; 辣度; 超声波提取

Analysis of Chromaticity and Pungency Degree in Pixian Chill Bean Paste

MA Yuan¹, FAN Qiao², LIU Pin¹, CHE Zhen-ming¹

(1. School of Bioengineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2. College of Food Science, Xinan University, Chongqing 400716, China)

Abstract: Red pigments were extracted from samples of a certain brand of Pixian chill bean paste at premium, grade 1 and grade 2 by different extraction techniques, Soxhlet, sonication using acetone or ethyl acetate as the solvent. Comparative analysis of chromaticity among the red pigments was carried out by spectrophotometry. Besides, the contents of capsaicin and dihydrocapsaicin were determined by high performance liquid chromatography (HPLC). The degree of spiciness of Pixian chill bean paste was represented by the internationally agreed Scoville index and pungency. The results showed that sonication with acetone as the extraction solvent was the best extraction technique that is applicable to determine the chromaticity of Pixian chill bean paste. All the grades of Pixian chill bean paste tested were over 0.4 in terms of chromaticity, showing a positive relationship between grade and chromaticity with the difference being not significant among the different grades. The pungency of Pixian chill bean paste was 23–28 at the premium grade, 14–21 at grade 1, and 13–15 at grade 2, as determined by sonication extraction and HPLC analysis.

Key words: Pixian chill bean paste; chromaticity; pungency degree; sonication extraction

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 06-0152-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201406032

“郫县豆瓣”是以红辣椒、蚕豆为主要原料, 食用盐、小麦粉等为辅料, 按照传统工艺酿制而成的具有色红褐、油润、酱酯香、瓣粒香脆、味鲜辣的豆瓣^[1]。其香味醇厚却未加一点香料, 色泽油润却未加任何油脂, 全靠精细的加工技术和原料的优良而达到色、香、味俱佳的标准, 具有辣味重、鲜红油润、辣椒块大、回味香甜的特点, 有“川菜灵魂”之称^[2-4]。

目前, 郫县生产“郫县豆瓣”的工厂大大小小的有上千家, 市场鱼龙混杂, 大量粗制滥造的假冒伪劣产品肆虐于市。这些良莠不齐的所谓“郫县豆瓣”, 会极

大地损害这一四川名优特产的声誉。2007年2月颁布实施的GB/T 20560—2006《地理标志产品: 郫县豆瓣》虽然对“郫县豆瓣”的感官、理化和卫生指标提出了规范要求, 但对“郫县豆瓣”的色价和辣度尚未分级, 表述模糊, 如特级“郫县豆瓣”红褐色, 油润有光泽; 一级“郫县豆瓣”浅红褐色, 略油润有光泽; 二级“郫县豆瓣”浅红褐色, 有光泽^[1-6]。且通过文献查询, 目前关于“郫县豆瓣”色价和辣度国内、国际的研究较少, 故以某品牌特、一、二级“郫县豆瓣”为原材料, 分别选择索氏提取、丙酮超声波提取以及乙酸乙酯超声波提取

收稿日期: 2013-06-26

基金项目: 四川省“郫县豆瓣”研究所委托项目(12205508); “食品生物技术”四川省高等学校重点实验室项目(szj2011-004);

食品科学四川省重点学科建设项目(SZD0803-09-1)

作者简介: 马媛(1978—), 女, 副教授, 硕士, 研究方向为食品生物技术。E-mail: summerpony@aliyun.com

其中的辣椒红色素,通过分光光度法检测其吸光度,对比分析色价差异,最终为建立“郫县豆瓣”色价测定、分级定等的行业标准化方法奠定基础。辣椒作为豆瓣生产中的一种重要原料,其中的辣椒素类物质赋予了豆瓣辣味。辣椒素类物质的主要成分是辣椒素和二氢辣椒素(约占总量的90%),提供了约90%的辣感和热感,其含量高低直接影响辣椒及辣椒制品的辣度^[7-10]。故本实验采用高效液相色谱法测定“郫县豆瓣”中辣椒素和二氢辣椒素的含量,采用国际通用的斯科维尔指数和辣度来表示“郫县豆瓣”的辣味程度,以期“郫县豆瓣”的辣味分级、产品的生产和消费者的选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

某品牌郫县豆瓣(特、一、二级),由四川省“郫县豆瓣”研究所提供;丙酮(纯度≥98%)、乙酸乙酯(纯度≥98%) 成都科龙化工试剂公司;辣椒素、二氢辣椒素标准品(纯度≥98%) 美国Sigma公司;甲醇(纯度≥99.9%)、四氢呋喃(纯度≥99.9%) 阿达玛斯试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

RE-52B旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂;KQ-100DZ数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司;高效液相色谱仪、紫外检测器 上海伍丰仪器有限公司;TC-C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm) 北京普析通用仪器有限责任公司;索氏提取装置。

1.3 方法

1.3.1 辣椒红色素的提取^[11-16]

首先将某品牌特、一、二级“郫县豆瓣”盛于蒸发皿中,放入60℃恒温干燥箱中进行干燥,过程中不时搅拌以保证样品均匀干燥。待干燥至安全水分,用高速旋转粉碎机将豆瓣粉碎,盛装于洁净塑料袋中,备用。

1.3.1.1 索氏提取

分别称取5 g粉碎的特、一、二级“郫县豆瓣”,用滤纸将其包裹置于索氏提取器中,在80℃用80 mL丙酮提取3.5 h。过滤,收集滤液并定容至100 mL,用于色价测定。

1.3.1.2 丙酮-超声波提取

分别称取5 g粉碎的特、一、二级“郫县豆瓣”于250 mL烧杯中,加入80 mL的丙酮,用保鲜膜封住杯口。将烧杯置于超声波清洗器中,设定时间50 min、温度25℃、功率100%进行超声波提取。过滤,收集滤液并定容至100 mL,用于色价测定。

1.3.1.3 乙酸乙酯-超声波提取

分别称取5 g粉碎的特、一、二级“郫县豆瓣”于

100 mL锥形瓶中,加入80 mL的乙酸乙酯,用保鲜膜封住瓶口。将锥形瓶置于超声波清洗器中,设定时间50 min、温度25℃、功率100%进行超声波提取。过滤,滤液经旋转蒸发器蒸发除去乙酸乙酯后,用丙酮定容至100 mL,用于色价测定。

1.3.2 辣椒素和二氢辣椒素的提取

分别称取5 g经粉碎的特、一、二级“郫县豆瓣”按固液比(g/mL)为1:2.5、1:5和1:10于100 mL烧杯中,加入25 mL甲醇-四氢呋喃(1:1, V/V)混合溶液,用保鲜膜封口,设定时间30 min、温度60℃、功率100%进行超声波提取。待提取完成后抽滤烧杯内容物,过滤后的残渣再加入10 mL甲醇-四氢呋喃(1:1)混合溶液,按照上述方法提取10 min。再次过滤,过滤后的残渣再加入10 mL甲醇-四氢呋喃(1:1)混合溶液,按照上述方法再提取10 min,合并3次提取液,转入50 mL容量瓶中定容,经0.45 μm滤膜过滤后进行高效液相色谱分析。

1.3.3 测定方法

1.3.3.1 色价的测定^[17]

“郫县豆瓣”的色价($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 460 nm)按照国家GB 10783—2008《食品添加剂:辣椒红》采用紫外分光光度法测量,测定公式如式(1)所示:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} 460 \text{ nm} = \frac{A_{460 \text{ nm}} \times \text{稀释倍数}}{\text{试样质量/g} \times 100} \quad (1)$$

分别量取上述已定容的样液10 mL,用丙酮稀释至500 mL,以丙酮溶液作为参比溶液,在460 nm波长条件下测定各样液的吸光度($A_{460 \text{ nm}}$),通过稀释法使测定的吸光度控制在0.3~0.7范围内。以上实验均重复3次,结果取平均值。

1.3.3.2 辣度的测定^[18-20]

采用高效液相色谱法检测“郫县豆瓣”的辣度,选择色谱条件为反相C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相:甲醇-水(80:20, V/V);流速:1.0 mL/min;柱温:30.0℃;检测波长:280 nm;进样量:20 μL。

精密称取0.025 g辣椒素标样和0.019 1 g二氢辣椒素标样,经溶解后,定容至50 mL,作为标准储备液(辣椒素500 mg/L,二氢辣椒素382 mg/L)。以标准储备液为基础,以甲醇为溶剂,分别配制辣椒素和二氢辣椒素梯度稀释标准溶液,辣椒素质量浓度从0.100 0~100 mg/L(0.1、0.3、0.5、1、5、10、25、50、100 mg/L),二氢辣椒素质量浓度从0.076 4~152.8 mg/L(0.076 4、0.229 2、0.382、0.764、3.82、7.64、19.1、38.2、76.4、152.8 mg/L)。

1.3.3.3 计算方法

辣椒素类似物总量的计算以辣椒素含量和二氢辣椒素含量之和除以0.9计,计算公式如式(2)所示:

$$W = \frac{W_a + W_b}{0.9} \tag{2}$$

式中： W 为试样中辣椒素类物质总量/（g/kg）； W_a 为试样中的辣椒素含量/（g/kg）； W_b 为试样中二氢辣椒素含量/（g/kg）；0.9为辣椒素与二氢辣椒素折算为辣椒素类物质总量的系数。

斯科维尔指数（ X ）的计算公式如式（3）所示：

$$X = W \times 0.9 \times (16.1 \times 10^3) + W \times 0.1 \times (9.3 \times 10^3) \tag{3}$$

式中： W 为试样中辣椒素类物质总量/（g/kg）；0.9为辣椒素类物质总量的折算系数； 16.1×10^3 为辣椒素或二氢辣椒素转换为斯科维尔指数的系数；0.1为其余辣椒素类物质含量的折算系数； 9.3×10^3 为其余辣椒素类物质转换为斯科维尔指数的系数。

辣度的表示方法：辣度与斯科维尔指数（SHU）的换算关系为：150 SHU=1 度。

2 结果与分析

2.1 色价的测定

表1 “郫县豆瓣”的色价对比
Table 1 Comparison of chromaticity among different grades of Pixian chill bean paste

提取方法	等级	粗品质量/g	稀释倍数 F	吸光度 A	色价 E
索氏提取	特级	0.599 7	50	0.552 2	0.460 4
	一级	0.539 5	50	0.463 0	0.429 1
	二级	0.586 5	50	0.484 2	0.412 8
丙酮-超声 波提取	特级	0.683 7	50	0.650 6	0.475 8
	一级	0.625 0	50	0.560 1	0.448 1
	二级	0.618 6	50	0.521 1	0.421 2
乙酸乙酯- 超声波提 取	特级	0.479 1	50	0.450 5	0.470 2
	一级	0.492 3	50	0.430 0	0.436 7
	二级	0.584 8	50	0.491 0	0.419 8

由表1可见，综合3种提取方法的提取结果，利用超声波辅助提取“郫县豆瓣”中的辣椒红色素效果较好，尤其是采用丙酮为溶剂，各级别的“郫县豆瓣”色价均最高；各等级“郫县豆瓣”的色价均高于0.4，随着等级的降低而减小，但各等级间差异不显著。

2.2 标准曲线的绘制^[19-20]

以质量浓度（ C ，mg/L）为横坐标，峰面积（ A ）为纵坐标，绘制辣椒素和二氢辣椒素的标准曲线。辣椒素标准曲线方程为 $A=856.08C+444.86$ ，相关系数0.999 3，该标准曲线在0.100 0~100.0 mg/L范围内线性良好。二氢辣椒素标准曲线方程为 $A=955.82C-124.99$ ，相关系数0.999 5，该标准曲线在0.076 4~152.8 mg/L范围内线性良好。

2.3 加标回收率实验

为考察整个方法的可靠性，选取7.5 g特级样品提取液进行辣椒素和二氢辣椒素的加样回收实验。取平均值，计算回收率。

表2 辣椒素加标回收率实验
Table 2 Spike recoveries of capsaicin

组号	样品辣椒素 含量/ μg	标液辣椒素 含量/ μg	加标后辣椒素 总含量/ μg	辣椒素 回收量/ μg	加标 回收率/%
A	2.03	40.00	39.33	37.30	93.25
B	2.03	20.00	20.53	18.50	92.50

注：A组为鹃城特级7.5 g样品提取液：200 mg/mL辣椒素标准溶液：38.2 mg/mL二氢辣椒素标准溶液=1：2：1的混合溶液；B组为鹃城特级7.5 g样品提取液：200 mg/mL辣椒素标准溶液：38.2 mg/mL二氢辣椒素标准溶液=1：1：2的混合溶液。表3同。

表3 二氢辣椒素加标回收率实验
Table 3 Spike recoveries of dihydrocapsaicin

组号	样品二氢辣椒素 含量/ μg	标液二氢辣椒素 含量/ μg	加标后二氢辣椒素 总含量/ μg	二氢辣椒素 回收量/ μg	加标 回收率/%
A	1.25	20.00	20.17	18.90	94.45
B	1.25	40.00	38.74	37.50	93.74

由表2、3可见，回收率在92.50%~94.45%之间，回收率较高。说明该方法很可靠，测定结果可信度高。

2.4 精密度实验

选取某一质量浓度二氢辣椒素和辣椒素标准溶液，重复进样（ $n=5$ ），统计峰面积，数据见表4。

表4 辣椒素和二氢辣椒素标准溶液的精密度实验
Table 4 Precision for replicate determinations of capsaicin and dihydrocapsaicin standard solutions

实验编号	辣椒素峰面积	二氢辣椒素峰面积
1	43 995.2	73 411.9
2	42 435.0	70 645.6
3	39 995.6	73 093.0
4	42 295.8	76 624.6
5	74 764.5	44 195.3
RSD/%	2.99	3.96

由表4可得，二氢辣椒素标准溶液RSD为2.99%，辣椒素标准溶液RSD为3.96%，表明在该条件下精密度良好。

2.5 重复性实验

取一级“郫县豆瓣”5份，按样品测定方法依次测得数据，见表5。

表5 重复性实验
Table 5 Repeatability of the method

实验编号	辣椒素峰面积	二氢辣椒素峰面积
1	11 281.0	4 321.6
2	11 420.3	4 514.5
3	11 832.9	5 166.7
4	13 418.1	4 388.3
5	11 435.8	4 432.9
RSD/%	7.45	7.52

由表5可知, 辣椒素RSD为7.45%, 二氢辣椒素RSD为7.52%, 表明此方法重复性好。

2.6 辣度的测定

表6 “郫县豆瓣”的辣度对比

Table 6 Comparison of pungency degree among different grades of Pixian chill bean paste

级别	固液比 (g/mL)	辣椒素含量/ (g/kg)	二氢辣椒素 含量/(g/kg)	辣椒素类似物 含量/(g/kg)	斯科维 尔指数	辣度
特级	1:2.5	0.18	0.06	0.27	4 208.46	28.06
	1:5	0.18	0.06	0.27	4 147.04	27.65
	1:10	0.15	0.06	0.22	3 465.13	23.10
一级	1:2.5	0.09	0.03	0.14	2 171.90	14.48
	1:5	0.14	0.05	0.21	3 235.36	21.57
	1:10	0.11	0.06	0.19	3 004.15	20.03
二级	1:2.5	0.08	0.03	0.13	1 993.10	13.29
	1:5	0.10	0.04	0.15	2 353.68	15.69
	1:10	0.08	0.05	0.14	2 214.04	14.76

由表6可以看出, 固液比对辣椒素的提取影响较大。在固液比为1:5时, 3种等级的“郫县豆瓣”中辣椒素的提取率均最高。因此, 在测定“郫县豆瓣”的辣度时可选用1:5的固液比进行辣椒素的提取, 此时特级“郫县豆瓣”的辣度为23~28; 一级为14~21; 二级为13~15。

3 结 论

以某品牌特、一、二级“郫县豆瓣”为原材料, 分别选择索氏提取、丙酮超声波提取以及乙酸乙酯超声波提取其中的辣椒红色素, 通过分光光度法检测其吸光度, 对比分析色价差异。综合3种提取方法的提取结果, 利用超声波辅助提取“郫县豆瓣”中的辣椒红色素效果较好, 尤其是采用丙酮为溶剂, 各级别的“郫县豆瓣”色价均最高; 各等级“郫县豆瓣”的色价均高于0.4, 随着等级的降低而减小, 但各等级间差异不显著。

按固液比为1:2.5、1:5和1:10, 加入甲醇-四氢呋喃(1:1)混合溶液对某品牌特、一、二级“郫县豆瓣”进行超声波提取。提取后采用高效液相色谱法测定“郫县豆瓣”中辣椒素和二氢辣椒素的含量, 采用国际通用的

斯科维尔指数和辣度来表示“郫县豆瓣”的辣味程度。结果可见, 固液比对辣椒素的提取影响较大。在固液比为1:5时, 3个等级的“郫县豆瓣”中辣椒素的提取率均最高, 在此条件下所测得的特级“郫县豆瓣”的辣度为23~28; 一级为14~21; 二级为13~15。

参考文献:

- [1] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 20560—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 李幼筠. “郫县豆瓣”剖析[J]. 中国酿造, 2008, 27(11): 83-86.
- [3] 李幼筠, 周邛. 中国独具特色的发酵豆制品[J]. 中国酿造, 2010, 29(4): 12-16.
- [4] 余浪, 阚建全. 传统豆瓣的研究进展[J]. 中国调味品, 2008, 33(5): 26-31.
- [5] 刘志伟, 谭兴和, 姚曙光. 豆瓣酱的研究进展及发展方向[J]. 中国调味品, 2011, 36(3): 13-16.
- [6] 马世玲. 郫县豆瓣产品特点、工艺特征、纯种分离及生产应用[J]. 食品与发酵科技, 2009, 45(1): 20-22.
- [7] 夏延斌, 王燕, 罗凤莲. 辣椒及辣椒制品的“辣度”标准化研究[J]. 辣椒杂志, 2008(4): 9-12.
- [8] 王燕. 辣椒素类物质分析及其感官特性研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2007.
- [9] Jr, STEWART C, KANG B C, LIU K D, et al. The *Pun1* gene for pungency in pepper encodes a putative acyltransferase[J]. The Plant Journal, 2005, 42(5): 85-88.
- [10] 熊科, 夏延斌, 王燕, 等. 辣椒及其制品辣度分级方法研究[J]. 食品科学, 2007, 28(5): 37-40.
- [11] 严伟, 李淑芬, 田松江. 超声波协助提取技术[J]. 化工进展, 2002, 21(9): 649-625.
- [12] 陈里. 辣椒红提取工艺的研究[J]. 南京理工大学学报: 自然科学版, 1995, 19(3): 255-258.
- [13] 钟建华. 辣椒红色素的粗提取[J]. 湖北大学学报: 自然科学版, 1992, 14(2): 164-166.
- [14] 徐坤, 马娜, 谷绒, 等. 辣椒红素提取方法的比较[J]. 中国调味品, 2009, 34(1): 89-91.
- [15] 徐坤, 谷绒, 马娜. 溶剂法提取辣椒红素工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(2): 92-94.
- [16] 李鑫, 吴莉莉, 袁超, 等. 辣椒素提取方法的比较研究[J]. 河南农业大学学报, 2008, 42(2): 231-235.
- [17] GB/T 10783—2008 食品添加剂: 辣椒红[S].
- [18] GB/T 21266—2007 辣椒及辣椒制品中辣椒素类物质测定及辣度表示方法[S].
- [19] 王旭, 王富华, 钟红舰, 等. 高效液相色谱法测定食品中的辣椒素、二氢辣椒素[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 378-381.
- [20] 贾洪峰, 彭德川, 梁爱华, 等. 高效液相色谱法测定“郫县豆瓣”中辣椒素类物质含量[J]. 中国调味品, 2013, 38(2): 104-108.