

遵义泡辣椒二次发酵过程中挥发性风味物质的变化

许九红, 王修俊*, 聂黔丽, 李佳敏, 何春霞, 包欢欢
(贵州大学酿酒与食品工程学院 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室 贵阳 550025)

摘要 为探究二次发酵对遵义特色泡辣椒风味品质的影响,以二次发酵遵义特色泡辣椒为研究对象,采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS),结合相对气味活度值(ROAV)、聚类分析(CA)和正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)等方法探究二次发酵法生产的泡辣椒在发酵过程中挥发性风味物质的变化。结果表明:从4个样品(新鲜、传统自然一次发酵30 d、二次发酵、传统自然一次发酵150 d)中分别检出42,53,62,68种挥发性风味物质,其中传统自然一次发酵30 d和150 d泡辣椒中醇类物质相对含量高达57.550%和56.606%,芳樟醇、乙酸乙酯、乙酸等风味物质占比较高;二次发酵泡辣椒中酯类、烷烃类和酸类物质占比较高,为29.838%,22.202%,11.684%,其中水杨酸甲酯、2-甲基四癸烷、壬醛等风味物质占比较高,风味差异明显。多元统计学分析表明不同样品的特征性风味成分存在统计学差异,其中ROAV值 ≥ 1 的关键风味物质分别有12,17,20,16种。进一步通过CA和OPLS-DA可以区分不同泡辣椒样品的挥发性风味差异,其中芳樟醇、异戊醇、壬醛、十四烷醛、2-十一酮、乙酸、水杨酸甲酯、乙酸乙酯、2-甲基十三烷、2-甲氧基-3-异丁基吡嗪可作为区分不同发酵阶段泡辣椒的差异关键风味物质。相比于传统自然一次发酵,二次发酵法生产的遵义特色泡辣椒风味品质更佳,研究结果可为今后泡辣椒的生产加工及风味品质的控制提供理论依据。

关键词 遵义特色泡辣椒; 二次发酵法; 气相色谱-质谱联用; 挥发性风味

文章编号 1009-7848(2024)05-0415-13 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.05.035

辣椒(*Capsium annuum* L.)是一种全球种植和消费的蔬菜作物^[1],营养价值极高^[2]。中国是世界上最大的辣椒生产国之一,占全球产量的80%以上,而遵义素有“中国辣椒在贵州,贵州辣椒在遵义”之称,被称为“中国辣椒之都”^[3]。遵义辣椒产业的蓬勃发展带动了辣椒加工业的快速兴起,其中泡辣椒是遵义发酵辣椒制品的典型代表,作为西南地区特有的调味佳品,除了具有新鲜辣椒明亮的色泽、脆嫩的口感、独特的风味外,还富含维C、蛋白质、类胡萝卜素、辣椒碱以及钙、磷等微量元素,有助于增进食欲,增强免疫力,降低胆固醇,可以预防癌症及冠状动脉硬化^[4-8]。

发酵制品的质量与风味与发酵过程中微生物的生长代谢密切相关,泡辣椒是以乳酸菌主导厌氧发酵而成的风味蔬菜制品^[9]。泡辣椒的生产通常采用传统自然一次发酵法,由附着在辣椒表面的

微生物发酵,利用高浓度食盐达到防腐、脱水、保脆等作用。然而,不同批次自然发酵泡辣椒之间的口味和风味质量不一致,是一个严重的问题^[10]。由于发酵周期长,发酵过程复杂,难以控制产品品质,且高盐环境易造成人体摄入过量钠盐而对健康不利^[11],还会抑制乳酸菌等优势益生菌群的作用,使泡辣椒发酵风味不足^[14],因此发酵后期需添加大量风味增强剂,导致生产成本增加。针对上述问题,目前大部分研究侧重直接添加菌种或菌粉混合发酵来缩短发酵周期^[13-14],然而无法同时解决传统自然一次发酵泡辣椒在贮藏期品质不稳定及发酵风味不足的难题。遵义特色泡辣椒是在传统自然一次发酵泡辣椒半成品的基础上,通过二次强化发酵来提升泡辣椒半成品的风味和品质,从而有效解决传统自然一次发酵泡辣椒品质不稳定,风味不足以及潜在的食品安全问题。然而,目前对于二次发酵法生产的特色泡辣椒风味品质的研究报道较少。

本文以遵义新鲜红辣椒为原料,采用本团队前期研究的二次发酵工艺制作泡辣椒^[15],采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)检测分析泡辣椒中挥发性风味物质的组成和含量,同时结合相对

收稿日期: 2023-05-28

基金项目: 贵州省科技计划重点项目(黔科合支撑[2022]重点010号);贵州省朝天椒产业集群建设项目(黔农财[2022]89号)

第一作者: 许九红,女,硕士

通信作者: 王修俊 E-mail: 775298123@qq.com

气味活度值(ROAV)、聚类分析(CA)分析不同发酵阶段泡辣椒的关键香气物质,并进一步通过正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)和变量重要性投影值(VIP)确定不同泡辣椒的差异关键香气化合物,探索基于关键香气物质对不同泡辣椒进行有效区分的可行性,为今后泡辣椒的生产加工及风味品质的控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

遵义新鲜红辣椒(CG),花溪区农贸市场;食盐、蔗糖(食品级),花溪区沃尔玛超市;氯化钙、*D*-异抗坏血酸钠、邻苯二甲酸氢钾(食品级),连云港景悦食品配料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

FA2002B型电子精密天平,上海越平科学仪器有限公司 S-433D;50/30 μm CAR/PDMS/DVB型手动固相微萃取装置,美国 Supelco 公司;Pegasus BT型气相色谱飞行时间质谱仪,美国 LECO 公司;ZB-5MSI型气相色谱柱,美国布鲁克公司。

1.3 试验方法

1.3.1 遵义特色泡辣椒的制作 将遵义新鲜红辣椒清洗晾干后进行传统自然一次发酵(料液比 1:1.5,17%食盐、0.5%氯化钙、0.01% *D*-异抗坏血酸钠)得到传统自然一次发酵 30 d 泡辣椒半成品(SF-1);在此基础上分别进行处理,沿用上述工艺发酵得到传统自然一次发酵 150 d 泡辣椒(SF-2);另进行脱盐处理,使泡辣椒半成品品质在较好可接受度的基础上,控制其盐含量在 7%~8%后进行二次强化发酵,控制戊糖乳杆菌 Lps5106、植物乳杆菌 Lpm5122、发酵乳杆菌 LF-8002 复配比例为 2:1:1,接种量 6%,发酵温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,强化发酵 64 h 得到遵义特色发酵泡辣椒(EF)。

1.3.2 挥发性风味物质的测定

1.3.2.1 样品处理(固相微萃取法) 取 2.5 g 捣碎的辣椒样品置于 20 mL 顶空瓶中,将老化后的 50/30 μm CAR/PDMS/DVB 萃取头插入样品瓶顶空部分,于 50 $^{\circ}\text{C}$ 吸附 30 min,吸附后的萃取头取出后插入气相色谱进样口,于 250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 3 min,同时启动仪器采集数据。

1.3.2.2 质谱条件 电离方式为 EI;发射电流 1

mA;电子能量 70 eV;界面温度 250 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$;检测电压 2 000 V。

1.3.2.3 色谱条件 色谱柱为 DB-Wax 毛细管柱(30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$);载气为 He(99.999%),载气流速为恒流,1.0 mL/min;汽化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$;升温程序为初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min 后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 6 min。

1.3.2.4 定性及定量分析方法 对总离子流图中的各峰经质谱计算机数据系统检索及核对 Nist14 和 Wi-ley275 标准质谱图,以相似指数大于 800 为定性依据,确定挥发性化学成分的种类;采用峰面积归一化法确定各化学成分的相对含量。

1.3.3 关键风味物质评价方法 采用刘登勇等^[16]的 ROAV 法对遵义特色泡辣椒的主体风味成分进行评价,各化合物的 ROAV 按下式计算:

$$\text{ROAV}_i \approx 100 \times C_i \times \frac{T_{\text{max}}}{C_{\text{max}} \times T_i} \quad (1)$$

式中,ROAV_{*i*}——挥发性风味物质 *i* 的相对气味活度值;*C_i*——挥发性风味物质 *i* 的相对含量,%;*T_i*——挥发性风味物质 *i* 的感觉阈值, $\mu\text{g}/\text{kg}$;*C_{max}*——气味贡献最大的挥发性风味物质的相对含量,%;*T_{max}*——气味贡献最大的挥发性风味物质的感觉阈值, $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.4 数据处理

采用 Excel 软件进行数据分析,所有样品均设置 3 个重复;利用 Origin 2021 软件进行 PCA 分析;利用 TBtools 作聚类分析热图;SPSS 21.0 软件进行数据处理及显著性分析, $P < 0.05$ 为差异显著。

2 结果与分析

2.1 泡辣椒发酵过程中挥发性风味物质组成及含量

发酵可以改变和降解辣椒成分,导致各种挥发性化合物的形成,这些化合物可以影响泡辣椒的风味特性^[17]。由表 1 可知,传统自然一次发酵 30 d、150 d 与二次发酵法生产的泡辣椒中挥发性风味物质存在差异,分别检测出 53,68,62 种风味物质。使用面积归一化法对结果进行相对定量分析,其中酯类、醛类、酸类和醇类是泡辣椒发酵过程中主要的风味化合物,传统自然一次发酵 30 d、

150 d 泡辣椒中醇类相对含量均最高, 分别为 57.550%, 56.606%; 二次发酵特色泡辣椒中挥发性物质主要由酯类、烷烃类、酸类、酮类、醇类、醛类组成, 其中酯类相对含量最高达 29.838%。泡辣椒在发酵过程中醇类、酯类和酸类物质的相对含

量均明显高于新鲜辣椒, 其中二次发酵特色泡辣椒中酯类物质相对含量最高, 酸类物质次之, 说明二次强化发酵不仅会赋予泡辣椒独特的酸的风味, 还会促进酯类化合物的生成。

表 1 传统自然一次发酵与二次发酵特色泡辣椒中各类挥发性风味化合物的相对含量及种类

Table 1 The relative content and types of various volatile flavor compounds in traditional natural one-fermented and secondary-fermented characteristic pickled peppers

序号	化合物	相对含量/%				种类/种			
		CG	SF-1	EF	SF-2	CG	SF-1	EF	SF-2
1	醇类	4.144	57.550	8.372	56.606	4	12	8	13
2	醛类	28.362	8.779	7.983	9.981	9	7	4	9
3	酮类	2.191	1.218	8.544	2.906	2	6	8	7
4	酸类	3.946	10.093	11.684	8.233	3	4	5	6
5	酯类	6.326	14.603	29.838	14.443	5	9	14	13
6	烷烃类	18.218	1.404	22.202	4.714	4	2	3	3
7	烯烃类	9.938	2.213	4.226	1.349	4	3	8	8
8	酚类	0.585	0.490	1.545	0.583	1	3	3	4
9	醚类	0.490	0.706	4.785	0.976	1	2	3	2
10	芳香族	10.424	2.538	0.073	0.000	2	3	2	0
11	其它类	15.376	0.406	0.748	0.209	7	2	4	3
12	总量	100.000	100.000	100.000	100.000	42	53	62	68

表 2 传统自然一次发酵与二次发酵特色泡辣椒中挥发性风味化合物的相对含量

Table 2 Relative content of volatile flavor compounds in traditional natural one-fermentation and secondary-fermentation of characteristic pickled peppers

类别	化合物名称	化学式	相对含量/%			
			CG	SF-1	EF	SF-2
醇类	1-己醇	C ₆ H ₁₄ O	-	1.893 ± 0.011	2.059 ± 0.004	1.615 ± 0.009
	2-庚醇	C ₇ H ₁₆ O	-	1.395 ± 0.001	0.988 ± 0.006	0.843 ± 0.005
	2-壬基醇	C ₉ H ₂₀ O	-	0.368 ± 0.010	-	-
	3-甲基-2-丁醇	C ₅ H ₁₂ O	-	-	0.084 ± 0.012	-
	3-甲硫基丙醇	C ₄ H ₁₀ OS	-	0.136 ± 0.018	-	-
	Alpha-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	-	4.278 ± 0.064
	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	-	0.213 ± 0.029	0.183 ± 0.007	0.169 ± 0.003
	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	-	0.126 ± 0.008	0.341 ± 0.011	0.266 ± 0.012
	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.753 ± 0.008	-	-	-
	反式-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	1.393 ± 0.006	0.374 ± 0.005
	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.857 ± 0.019	18.979 ± 0.306	-	24.284 ± 0.137
	十三烷醇	C ₁₃ H ₂₈ O	-	-	-	0.061 ± 0.011
	十一醇	C ₁₁ H ₂₄ O	1.068 ± 0.013	-	-	-
	香茅醇	C ₁₀ H ₂₀ O	-	0.114 ± 0.023	-	0.249 ± 0.021
	香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	-	0.298 ± 0.017	0.861 ± 0.082	0.553 ± 0.008
乙醇	C ₂ H ₆ O	0.466 ± 0.002	18.552 ± 0.040	2.463 ± 0.013	14.149 ± 0.136	

(续表 2)

类别	化合物名称	化学式	相对含量/%				
			CG	SF-1	EF	SF-2	
醛类	异丁醇	C ₄ H ₁₀ O	-	0.436 ± 0.059	-	0.277 ± 0.056	
	异戊醇	C ₅ H ₁₂ O	-	15.040 ± 0.385	-	9.488 ± 0.071	
	3-甲氧基-4-羟基苯甲醛	C ₈ H ₈ O ₃	-	0.109 ± 0.030	-	0.145 ± 0.077	
	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.556 ± 0.006	0.958 ± 0.037	-	0.846 ± 0.016	
	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	-	-	-	0.024 ± 0.001	
	反-2-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	0.373 ± 0.011	-	-	-	
	(E)-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	-	-	-	0.271 ± 0.020	
	反式-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	-	0.207 ± 0.106	-	-	
	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	-	0.587 ± 0.005	-	1.207 ± 0.104	
	己醛	C ₆ H ₁₂ O	1.015 ± 0.004	0.524 ± 0.036	0.172 ± 0.021	0.234 ± 0.014	
	1-羟甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₃	2.417 ± 0.008	0.262 ± 0.011	0.344 ± 0.082	0.227 ± 0.026	
	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	7.481 ± 0.008	4.562 ± 0.003	6.032 ± 0.141	5.323 ± 0.212	
	十六醛	C ₁₆ H ₃₂ O	1.048 ± 0.004	-	-	-	
	十三醛	C ₁₃ H ₂₆ O	2.756 ± 0.007	-	-	-	
	十四烷醛	C ₁₄ H ₂₈ O	11.891 ± 0.006	-	-	-	
	酮类	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	0.825 ± 0.004	1.57 ± 0.031	1.435 ± 0.044	1.704 ± 0.014
2,3-辛二酮		C ₈ H ₁₄ O ₂	-	0.186 ± 0.014	-	0.047 ± 0.002	
2-庚酮		C ₇ H ₁₄ O	0.318 ± 0.003	0.272 ± 0.066	1.055 ± 0.578	0.311 ± 0.003	
2-壬酮		C ₉ H ₁₈ O	-	0.160 ± 0.055	0.843 ± 0.028	0.421 ± 0.005	
2-十一酮		C ₁₁ H ₂₂ O	-	-	5.209 ± 0.097	1.608 ± 0.032	
3-羟基-2-丁酮		C ₄ H ₈ O ₂	-	0.524 ± 0.011	0.390 ± 0.095	0.411 ± 0.102	
3-戊酮		C ₅ H ₁₀ O	1.873 ± 0.076	-	-	-	
β-紫罗兰酮		C ₁₃ H ₂₀ O	-	-	0.292 ± 0.07	-	
对甲基苯乙酮		C ₉ H ₁₀ O	-	-	0.367 ± 0.017	-	
香叶基丙酮		C ₁₃ H ₂₂ O	-	0.043 ± 0.010	0.202 ± 0.099	0.060 ± 0.002	
甲基庚烯酮		C ₈ H ₁₄ O	-	0.033 ± 0.006	0.186 ± 0.007	0.048 ± 0.009	
酸类	苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	-	0.138 ± 0.021	0.216 ± 0.005	0.145 ± 0.033	
	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.868 ± 0.001	-	0.388 ± 0.071	0.359 ± 0.052	
	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	2.722 ± 0.029	0.974 ± 0.088	0.464 ± 0.079	0.299 ± 0.059	
	肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	-	-	-	0.101 ± 0.022	
	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.356 ± 0.015	0.245 ± 0.013	0.308 ± 0.049	0.186 ± 0.003	
	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	-	8.736 ± 0.203	10.308 ± 0.277	7.143 ± 0.089	
	酯类	2-甲基丙酸酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	-	-	0.403 ± 0.006	0.322 ± 0.021
		γ-丁内酯	C ₄ H ₆ O ₂	0.545 ± 0.018	0.188 ± 0.033	0.113 ± 0.002	0.183 ± 0.038
		苯甲酸乙酯	C ₉ H ₁₀ O ₂	-	-	0.009 ± 0.003	-
		当归内酯	C ₅ H ₆ O ₂	3.823 ± 0.023	-	-	-
丁酸乙酯		C ₆ H ₁₂ O ₂	0.178 ± 0.011	-	2.594 ± 0.018	-	
庚酸乙酯		C ₉ H ₁₈ O ₂	-	-	0.007 ± 0.001	-	
癸酸乙酯		C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-	0.213 ± 0.012	0.039 ± 0.002	0.04 ± 0.006	
己酸乙酯		C ₈ H ₁₆ O ₂	-	0.615 ± 0.085	3.527 ± 0.017	0.256 ± 0.068	
邻苯二甲酸二异丁酯		C ₁₆ H ₂₂ O ₄	-	-	0.199 ± 0.002	0.070 ± 0.002	
肉豆蔻酸乙酯		C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	0.138 ± 0.001	-	0.058 ± 0.001	
乳酸乙酯		C ₅ H ₁₀ O ₃	-	0.387 ± 0.059	-	0.239 ± 0.018	
水杨酸甲酯		C ₈ H ₈ O ₃	1.721 ± 0.013	1.254 ± 0.078	13.608 ± 0.108	2.513 ± 0.004	
香草酸甲酯	C ₉ H ₁₀ O ₄	-	-	0.010 ± 0.006	-		

(续表 2)

类别	化合物名称	化学式	相对含量/%			
			CG	SF-1	EF	SF-2
	辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-	0.945 ± 0.078	-	0.061 ± 0.010
	乙酸十五酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	-	0.302 ± 0.005	0.373 ± 0.003
	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	-	9.350 ± 0.120	7.993 ± 0.101	8.525 ± 0.118
	乙酸异戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.059 ± 0.002	1.513 ± 0.108	0.855 ± 0.001	1.736 ± 0.007
	乙酸正己酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	-	-	0.179 ± 0.003	0.067 ± 0.002
烷烃	2-甲基十三烷	C ₁₄ H ₃₀	12.365 ± 0.076	-	9.372 ± 0.101	1.441 ± 0.006
	2-甲基十五烷	C ₁₆ H ₃₄	-	-	4.994 ± 0.107	1.603 ± 0.101
	2-甲基四癸烷	C ₁₅ H ₃₂	4.847 ± 0.011	0.703 ± 0.002	7.836 ± 0.067	1.67 ± 0.012
	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	-	0.701 ± 0.007	-	-
	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	0.553 ± 0.006	-	-	-
	十一烷	C ₁₁ H ₂₄	0.453 ± 0.006	-	-	-
烯烃	(+)-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.736 ± 0.039	0.313 ± 0.051
	2-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.191 ± 0.003	-
	4-甲基-1,3-戊二烯	C ₆ H ₁₀	-	-	-	0.101 ± 0.001
	Alpha-姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂	-	0.042 ± 0.014	0.444 ± 0.008	0.157 ± 0.011
	α-法呢烯	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	0.07 ± 0.002
	苯乙烯	C ₈ H ₈	5.870 ± 0.092	1.932 ± 0.069	0.085 ± 0.003	0.13 ± 0.084
	反式-1-萜基-1-丁烯	C ₁₀ H ₁₂	1.36 ± 0.022	-	-	-
	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	1.846 ± 0.006	-
	罗汉柏烯	C ₁₅ H ₂₄	0.802 ± 0.016	-	0.258 ± 0.07	0.14 ± 0.006
	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.457 ± 0.012	-
	双戊烯	C ₁₀ H ₁₆	1.906 ± 0.007	0.239 ± 0.006	-	0.114 ± 0.002
	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.209 ± 0.004	0.324 ± 0.011
酚类	2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	-	0.041 ± 0.002	0.06 ± 0.010	0.05 ± 0.006
	4-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	-	0.349 ± 0.008	1.385 ± 0.002	0.414 ± 0.103
	苯酚	C ₆ H ₆ O	0.585 ± 0.013	0.100 ± 0.003	0.100 ± 0.001	0.104 ± 0.010
	甲基麦芽酚	C ₆ H ₆ O ₃	-	-	-	0.015 ± 0.001
醚类	二烯丙基硫醚	C ₆ H ₁₀ S	-	0.667 ± 0.002	3.731 ± 0.005	0.916 ± 0.193
	二乙二醇单乙基醚	C ₆ H ₁₄ O ₃	0.490 ± 0.005	0.039 ± 0.004	0.095 ± 0.007	0.060 ± 0.006
	甲基烯丙基三硫醚	C ₄ H ₈ S ₃	-	-	0.959 ± 0.041	-
芳香族	1,2,3,5-四甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	-	0.004 ± 0.001	0.033 ± 0.009	-
	1,2-二甲苯	C ₈ H ₁₀	6.159 ± 0.011	-	-	-
	丙基苯	C ₉ H ₁₂	-	0.021 ± 0.002	-	-
	甲苯	C ₇ H ₈	4.265 ± 0.011	2.513 ± 0.110	-	-
	邻-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	-	-	0.040 ± 0.006	-
其它类	1-萜基-1-丙炔	C ₉ H ₈	0.980 ± 0.045	-	-	-
	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	C ₉ H ₁₄ N ₂ O	8.695 ± 0.004	-	-	-
	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	1.651 ± 0.011	0.095 ± 0.008	0.092 ± 0.005	0.041 ± 0.003
	2-正戊基噻吩	C ₉ H ₁₄ S	0.666 ± 0.071	-	-	-
	苯并噻唑	C ₇ H ₅ NS	-	-	0.005 ± 0.001	-
	苯乙炔	C ₈ H ₆	0.272 ± 0.013	-	-	-
	丁酸酐	C ₄ H ₈ O ₂	-	0.311 ± 0.013	-	0.144 ± 0.018
	茴	C ₁₄ H ₁₀	-	-	0.010 ± 0.002	-
	二苯并呋喃	C ₁₂ H ₈ O	-	-	-	0.024 ± 0.003
	二硫化碳	CS ₂	-	-	0.641 ± 0.038	-
	萘	C ₁₀ H ₈	2.339 ± 0.151	-	-	-
	茚满	C ₉ H ₁₀	0.773 ± 0.012	-	-	-

注：“-”表示未检出。

由表2的相对定量结果可知,醇类化合物中,相对含量较高的异戊醇具有杂气息和辛辣味道,可赋予泡辣椒醇香、香蕉香以及醚香,和其它成分间具有相乘效果^[18]。在二次发酵特色泡辣椒中的反式-橙花叔醇(1.393%)具有橙花香气,可赋予泡辣椒特殊的柑橘香^[19],张森等^[20]在发酵辣椒中也检出了类似的气味物质。传统自然一次发酵泡辣椒中醇类相对含量大部分高于二次发酵特色泡辣椒,分析原因可能是因为高盐环境抑制了自然发酵泡辣椒中产酸菌的生长,发酵产酸量较少,致使只有少量醇类与酸发生酯化反应,从而导致自然发酵泡辣椒中醇类物质堆积,含量较高。

醛类物质阈值较低,香气能够直接作用于感官使得香气更为明显,因此赋予泡辣椒香气的能力较强^[20]。其中己醛具有类似青草的香味,在新鲜和传统自然一次发酵30d泡辣椒中相对含量较高,分别为1.015%,0.524%;辛醛具有较为浓郁的柠檬蜂蜜香味,苯乙醛、壬醛及癸醛则提供了花香、蜡香和果香香味,十六醛则提供让人愉悦的莺尾花香^[21],其中(*E*)-2-辛烯醛仅在传统自然一次发酵150d泡辣椒中检出,Kang等^[22]也发现(*E*)-2-辛烯醛在发酵辣椒酱中的浓度较高,与本研究结果相似。

酮类主要是由脂肪氧化产生,一般具有清香味、果香味或者油香味^[23]。其中3-羟基-2-丁酮具有奶香、脂香味,可赋予泡辣椒较好的滋味。二次发酵特色泡辣椒中酮类物质为主要挥发性风味物质之一,其中含量较高的2-十一酮(5.209%)具有特有的类似芸香的香气,浓度低时具有类似桃子的香气。

酸类是泡辣椒发酵过程中的重要产物,主要来源于乳酸发酵,独特的酸味是泡辣椒风味的主要组成部分^[24]。传统自然一次发酵30d、150d泡辣椒中酸类物质相对含量分别为10.093%,8.233%,无明显变化,其原因可能是传统自然一次发酵过程中部分产酸微生物在高盐环境下代谢活动受到抑制,导致泡辣椒中酸类物质生成量较低,而二次发酵特色泡辣椒中发酵乳杆菌均属于异型乳酸发酵,且具有较强的耐盐性,能启动发酵并迅速产生二氧化碳及酸类等物质,使环境pH值下降,抑制了腐败菌的生长,使二次发酵特色泡

辣椒中酸类物质含量较高。

酯类主要由泡辣椒发酵后期乳酸菌产生的有机酸与醇发生酯化反应生成,通常赋予泡辣椒独特的果香、花香以及油脂香气^[25]。二次发酵特色泡辣椒中酯类含量占比最大,其中水杨酸甲酯(13.608%)带有类似鹿蹄草的气味,具有果香和花香的气味^[26],这些独特的酯香味物质相互协调,丰富了二次发酵特色泡辣椒的香气,提升了泡辣椒的风味品质。

烷烃类大多无气味或香气较弱,对泡辣椒呈香无太大贡献^[27],而烯烃类是辣椒风味物质中种类较多、含量相对较高的化合物^[2],对泡辣椒的风味有一定贡献。其中(+)-柠檬烯能赋予柠檬香味^[28];罗勒烯仅在二次发酵特色泡辣椒中检测到,具有愉悦的青草香和花香^[29];月桂烯具有淡的青草香,还能提供香脂气和柑橘香气^[28]。杂环类物质主要是通过美拉德反应、微生物代谢途径或氨基酸分解途径产生,是发酵食品中不可或缺的风味物质^[30],在4种泡辣椒中均检测出2-戊基呋喃,可为泡辣椒提供水果香与豆香。醚类、酚类及其它类物质虽然种类较少,相对含量较低,但在不同泡辣椒中都有检测到,这些复杂的化学物质共同作用、相互协调,赋予了泡辣椒独特的风味。

2.2 泡辣椒发酵过程中的关键风味化合物

挥发性风味物质对样品整体风味的贡献程度需要通过相对含量的高、低结合风味物质的阈值共同评定^[31]。ROAV法是目前广泛应用于评判食品中关键风味化合物的有效方法^[32],本文仅对能检出及 $ROAV \geq 1$ 的挥发性风味化合物进行分析,确定各组分的ROAV如表3所示。

挥发性风味物质的ROAV值越大说明其对风味的贡献越大,当 $ROAV > 1$,该物质为样品的关键风味化合物, $0.1 \leq ROAV < 1$ 的物质对样品风味具有重要的修饰作用^[16]。由表3可知,壬醛在发酵过程中的相对含量较高,阈值较低为 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$,对风味贡献较大,因此定义壬醛为泡辣椒的关键性风味物质($ROAV_{\text{sum}} = 100$)。发酵过程中4个样品中各物质的ROAV存在一定的差异,在4个发酵阶段泡辣椒中分别检测出12,17,20,16种挥发性风味物质的 $ROAV \geq 1$,均可视为泡辣椒的关键香气化合物,二次发酵特色泡辣椒中关键香气物质种

表 3 传统自然一次发酵与二次发酵特色泡辣椒中挥发性风味化合物的 ROAV 值

Table 3 Traditional natural one-fermented and secondary-fermented ROAV value of volatile flavor compounds in characteristic pickled peppers

编号	风味化合物	阈值*/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	ROAV 值			
			CG	SF-1	EF	SF-2
X1	3-甲基-2-丁醇	0.60	-	-	2.32	-
X2	苯甲醇	3.00	-	1.56	1.01	1.06
X3	反式-橙花叔醇	15.00	-	-	1.54	0.47
X4	芳樟醇	6.00	4.14	69.34	-	76.03
X5	异戊醇	170.00	-	1.94	-	1.05
X6	(E)-2-辛烯醛	3.00	-	-	-	1.70
X7	反式-2-癸烯醛	0.30	-	15.12	-	-
X8	癸醛	1.00	-	12.87	-	22.68
X9	己醛	4.50	3.02	2.55	0.63	0.98
X10	壬醛	1.00	100.00	100.00	100.00	100.00
X11	十四烷醛	14.00	11.35	-	-	-
X12	辛醛	0.70	15.75	49.16	33.99	45.73
X13	2,3-辛二酮	2.30	-	1.77	-	0.38
X14	2-壬酮	5.00	-	0.70	2.80	1.58
X15	2-十一酮	7.00	-	-	12.34	4.32
X16	3-羟基-2-丁酮	0.55	-	20.88	11.76	14.04
X17	β -紫罗兰酮	0.70	-	-	6.92	-
X18	辛酸	5.10	0.93	1.05	1.00	0.69
X19	乙酸	124.00	-	1.54	1.38	1.08
X20	γ -丁内酯	0.88	8.28	4.68	2.13	3.91
X21	丁酸乙酯	0.90	2.64	-	47.78	-
X22	己酸乙酯	5.00	-	2.70	11.69	0.96
X23	水杨酸甲酯	40.00	0.58	0.69	5.64	1.18
X24	辛酸乙酯	19.00	-	1.09	-	0.06
X25	乙酸乙酯	5.00	-	52.56	26.50	32.03
X26	乙酸异戊酯	30.00	<0.10	1.11	0.47	1.09
X27	乙酸正己酯	2.00	-	0.46	1.48	0.63
X28	2-甲基十三烷	26.24	6.30	-	5.92	1.03
X29	十四烷	1.00	7.39	-	-	-
X30	(+)-柠檬烯	10.00	-	-	1.22	0.59
X31	双戊烯	10.00	2.55	0.52	-	0.21
X32	二烯丙基硫醚	22.00	-	0.66	2.81	0.78
X33	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	16.00	7.26	-	-	-
X34	2-戊基咪喃	6.00	3.68	0.35	0.25	0.13

注：“-”表示未检出；“*”表示香气物质阈值参考文献[33]~[35]。

类最多,进一步结合风味物质的气味特点,可以发现泡辣椒中关键香气物质主要呈现出青香、草木香、花果香和酸香的香气特征,共同作用赋予了泡辣椒浓郁的发酵风味。

2.3 泡辣椒发酵过程中关键风味化合物的分布特征

为进一步分析遵义特色泡辣椒发酵过程中的

关键特征性风味物质,将 ROAV>1 的 34 种关键风味化合物在 4 个样品中的分布情况进行可视化表达,其结构分布如图 1 所示。

由图 1a 可知,新鲜与发酵泡辣椒差异显著 ($P<0.05$),被划分为 2 大类,其中二次发酵与传统自然一次发酵泡辣椒又分成 2 个小类,传统自然一次发酵泡辣椒中关键风味物质组成相似聚为 1

个小类。由图 1b 可知传统自然一次发酵 30 d 泡辣椒半成品中主体呈味物质是苯甲醇、芳樟醇、异戊醇、反式-2-癸烯醛、癸醛、己醛、壬醛、辛醛、2,3-辛二酮、3-羟基-2-丁酮、辛酸、乙酸、 γ -丁内酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸异戊酯；传统自然一次发酵 150 d 泡辣椒中主体呈味物质

是苯甲醇、芳樟醇、异戊醇、(E)-2-辛烯醛、癸醛、壬醛、辛醛、2-壬酮、2-十一酮、3-羟基-2-丁酮、乙酸、 γ -丁内酯、水杨酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异戊酯、2-甲基十三烷；二次发酵特色泡辣椒中特征性风味化合物的种类及含量相比传统自然一次发酵泡辣椒均有显著差异($P<0.05$),主要有 3-甲基-

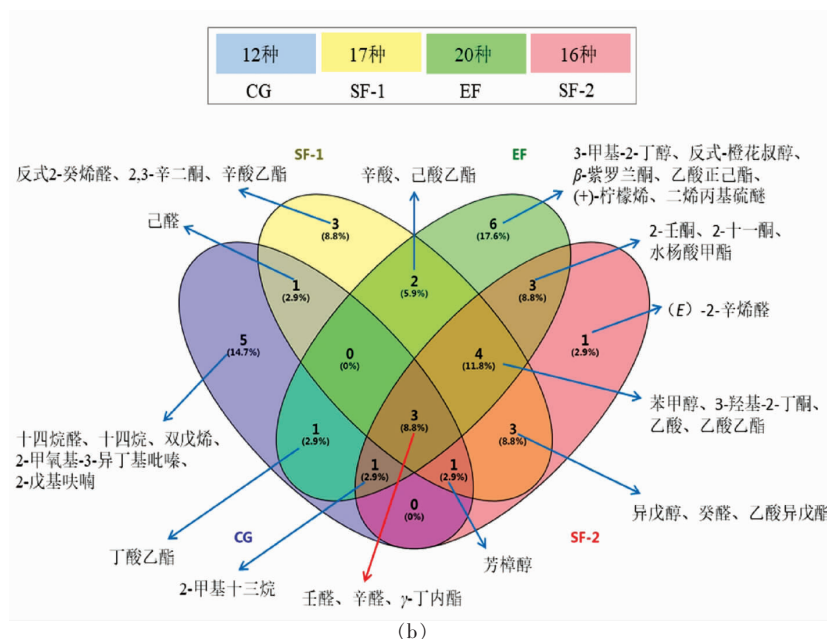
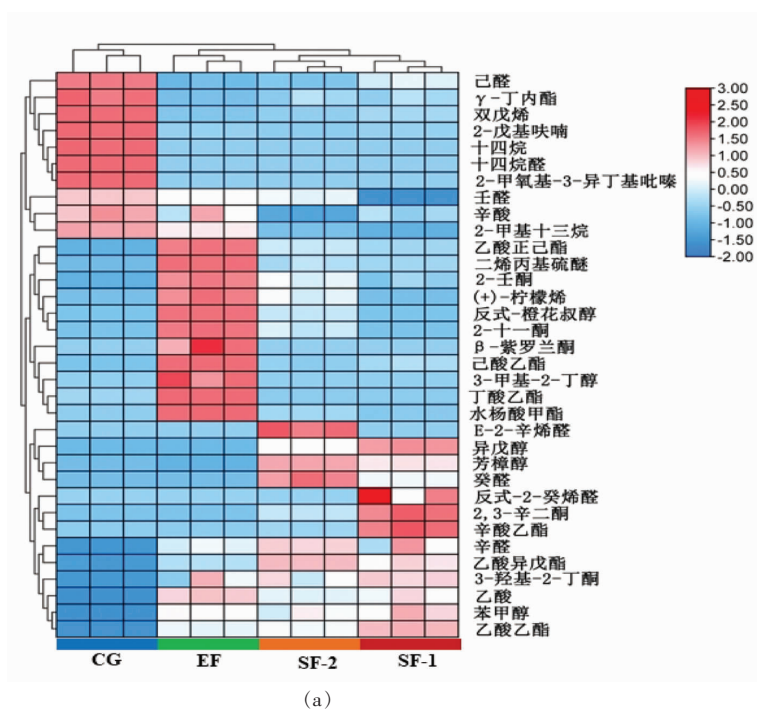


图 1 4 种泡辣椒中 ROAV>1 的关键风味化合物的层次聚类热图(a)和韦恩图(b)

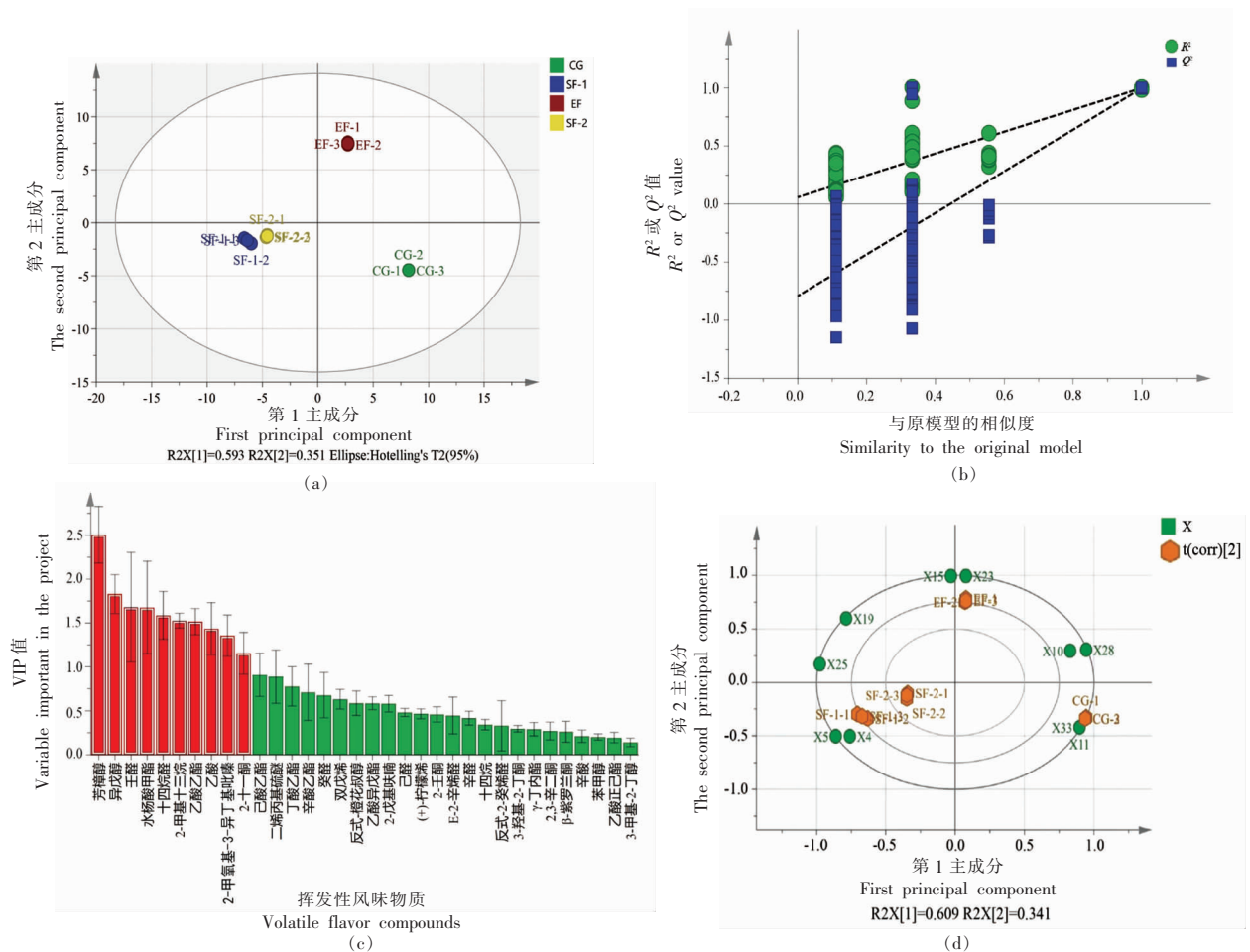
Fig.1 Hierarchical cluster heat map (a) and Wayne plot (b) of characteristic volatile flavor compounds of ROAV>1 in 4 types of pickled pepper

2-丁醇、苯甲醇、反式-橙花叔醇、壬醛、辛醛、2-壬酮、2-十一酮、3-羟基-2-丁酮、 β -紫罗兰酮、辛酸、乙酸、 γ -丁内酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、水杨酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正己酯、2-甲基十三烷、(+)-柠檬烯、二烯丙基硫醚等,主要呈清香、草木香、柠檬香、水果香和辛香,同时在很大程度上保留了传统自然一次发酵泡辣椒原有的独特风味。

2.4 基于 OPLS-DA 分析泡辣椒中的关键风味化合物

正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)是一

种有监督的逻辑回归模型,该模型能够较为准确的体现各个样品之间的差异,并按照差异物质的相关性将样品进行分类^[36]。变量重要性投影值(VIP)通常用于 OPLS-DA 模型中变量重要程度的评价,VIP 值越大,表明该香气物质在泡辣椒样品差异分析中越重要,一般认为 $VIP > 1.0$ 的变量对样品的区分具有较高的贡献率^[37]。选取 34 种对泡辣椒风味有重要贡献($ROAV > 1$)的关键风味物质进行 OPLS-DA 分析,如图 2 所示。



注: a:OPLS-DA 得分图; b:OPLS-DA 置换检验模型(R^2 :模型解释率 Q^2 :模型预测率);c:VIP 图;d:Biplot 图(X:自变量 Y:分类变量 t (corr)[2]:得分值 t 和变量 X、Y 间的相关系数),图中差异关键风味物质编号与表 3 中风味物质编号相对应。

图 2 4 种泡辣椒样品中关键风味化合物的 OPLS-DA 图

Fig.2 OPLS-DA images of key aroma compounds in four pickled pepper samples

基于筛选出的关键香气化合物,采用 OPLS-DA 对 4 个发酵阶段泡辣椒样品进行分析,如图 2a 所示,自变量拟合指数(R^2X)为 0.944,因变量

拟合指数(R^2Y)为 0.998,模型预测指数(Q^2)为 0.999, R^2 和 Q^2 超过 0.5 表示模型拟合结果可接受^[37]。经过 200 次置换检验,如图 2b 所示, Q^2 回

归线与纵轴的截距小于零,说明模型不存在过拟合,模型验证有效,认为该模型结果可用于泡辣椒中关键香气成分的分析。由图 2c 可知,基于 VIP>1 和 $P<0.05$ 筛选出 10 种关键香气物质,分别为芳樟醇、异戊醇、壬醛、十四烷醛、2-十一酮、乙酸、水杨酸甲酯、乙酸乙酯、2-甲基十三烷、2-甲氧基-3-异丁基吡嗪,可作为区分不同发酵阶段泡辣椒的差异关键香气物质。如图 2d 所示,4 个发酵阶段的泡辣椒样品分布于 3 个象限,其中聚集在一起的化合物为某种发酵类型泡辣椒中的差异关键香气物质,即这些物质在该泡辣椒中的含量高于其它或是仅存在于某种泡辣椒中,新鲜泡辣椒位于第 4 象限,2-甲氧基-3-异丁基吡嗪是新鲜泡辣椒的差异关键香气物质;传统自然一次发酵 30 d 与 150 d 的泡辣椒分布较为接近,均位于第 3 象限,其中芳樟醇、异戊醇可作为传统自然发酵泡辣椒的差异关键香气物质;二次发酵特色泡辣椒位于第 1 象限,2-十一酮、水杨酸甲酯可作为二次发酵特色泡辣椒的差异关键香气物质,基于上述关键差异香气物质可实现对 4 个发酵阶段泡辣椒样品的有效区分。

3 结论

对二次发酵生产的遵义特色泡辣椒的挥发性风味物质进行 GC-MS 分析,从 4 组样品中分别检出 42,53,62,68 种风味化合物,其中醇类、醛类是传统自然一次发酵遵义泡辣椒中的主体风味物质,而酯类、酸类及烃类是遵义特色泡辣椒的主体风味物质。其中芳樟醇、乙酸乙酯、乙酸、乙醇、水杨酸甲酯、2-甲基四癸烷、壬醛等 34 种 (ROAV>1) 风味物质是自然与二次发酵生产的遵义特色泡辣椒中的关键挥发性风味物质,综合 CA 及 O-PLS-DA 分析结果发现传统自然一次发酵 30 d 和 150 d 泡辣椒的关键风味成分组成较相似,与二次发酵法生产的遵义特色泡辣椒的风味物质有明显差异,其中芳樟醇、异戊醇、壬醛、十四烷醛、2-十一酮、乙酸、水杨酸甲酯、乙酸乙酯、2-甲基十三烷、2-甲氧基-3-异丁基吡嗪可作为区分不同发酵阶段泡辣椒的差异关键风味物质。综合分析可知新鲜辣椒的部分原始香气成分消失,产生了部分由发酵诱导的香气化合物,基于二次发酵法生产

的遵义特色泡辣椒相比传统自然一次发酵的泡辣椒其风味品质更佳,研究结果可为今后泡辣椒的生产加工及风味品质的控制提供理论依据。

参 考 文 献

- [1] YE Z, SHANG Z X, LI M Q, et al. Effect of ripening and variety on the physiochemical quality and flavor of fermented Chinese chili pepper (Paojiao)[J]. Food Chemistry, 2022, 368: 130797.
- [2] 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): 199-205.
LU K, WANG X Y, SUN X J, 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 Science, 2018, 39(4): 199-205.
- [3] 彭诗云, 谢挺, 罗焱, 等. 遵义市辣椒产业现状及发展战略[J]. 辣椒杂志, 2017, 15(3): 33-36.
PENG S Y, XIE T, LUO Y, et al. Current situation and development strategy of hot pepper industry in Zunyi[J]. Pepper Journal, 2017, 15(3): 33-36.
- [4] 赵玲艳, 黄嘉欣, 杨剑, 等. 盐渍辣椒细菌多样性分析[J]. 食品科学, 2020, 41(20): 105-111.
ZHAO L Y, HUANG J X, YANG J, et al. Analysis of bacterial diversity of salted peppers (*Cap-sicum annuum*)[J]. Food Science, 2020, 41(20): 105-111.
- [5] 李文青, 罗凤莲, 曾希珂, 等. 多菌种接种发酵生产低盐刺辣椒的工艺优化[J]. 现代食品科技, 2019, 35(1): 206-214.
LI W Q, LUO F L, ZENG X K, et al. Production process optimization of low-salt chopped capsicum by inoculation and fermentation of multiple strains[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(1): 206-214.
- [6] LEE E D, SHIN R G, LEE S, et al. Metabolomics reveal that amino acids are the main contributors to antioxidant activity in wheat and rice gochujangs (Korean fermented red pepper paste)[J]. Food Research International, 2016, 87: 10-17.
- [7] LEE J H, KIM B H, YOON Y C, et al. Effects against obesity and diabetes of red pepper (*Cap-*

- sicum annuum* L.) fermented with lactic acid bacteria[J]. Journal of Life Science, 2019, 29(3): 354-361.
- [8] AGOSTINI-COSTA T S, GOMES I S, MELO L D, et al. Carotenoid and total vitamin C content of peppers from selected Brazilian cultivars[J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2016, 57: 73-79.
- [9] 陈弦, 张雁, 陈于陇, 等. 发酵蔬菜风味形成机制及其分析技术的研究进展[J]. 中国食品学报, 2014, 14(2): 217-224.
- CHEN X, ZHANG Y, CHEN Y L, et al. Research progress on the flavor formation mechanism and analysis technology of fermented vegetables[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2014, 14(2): 217-224.
- [10] CHOI Y J, YONG S, LEE M J, et al. Changes in volatile and non-volatile compounds of model kimchi through fermentation by lactic acid bacteria[J]. Food Science and Technology, 2019, 105: 118-126.
- [11] 王修俊, 王丽芳, 郑君花, 等. 贵州发酵辣椒中优良乳酸菌的分离鉴定及生长特性研究[J]. 食品科技, 2014, 39(10): 17-21.
- WANG X J, WANG L F, ZHENG J H, et al. Study on isolation, identification and growth characteristics of excellent lactic acid bacteria from fermented pepper of Guizhou[J]. Food Science and Technology, 2014, 39(10): 17-21.
- [12] 邓放明, 李罗明, 刘素纯, 等. 碎鲜辣椒发酵制品系列产品生产技术[J]. 食品与机械, 2004(2): 51-52.
- DENG F M, LI L M, LIU S C, et al. Processing technology of fermented piece and verdure chili[J]. Food and Machinery, 2004(2): 51-52.
- [13] 王丽芳. 发酵辣椒的发酵工艺及保藏技术研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.
- WANG L F. Study on fermentation and preservation technology of fermented chilli[D]. Guiyang: Guizhou University, 2015.
- [14] 沈畅萱, 王修俊, 朱隆绘, 等. 直投式发酵辣椒复合菌剂的制备[J]. 食品与机械, 2017, 33(6): 201-206.
- SHEN C X, WANG X J, ZHU L H, et al. Preparation of complex microbial inoculants of fermented chill's direct vat set (DVS)[J]. Food & Machinery, 2017, 33(6): 201-206.
- [15] 许九红, 王修俊, 聂黔丽, 等. 基于二次发酵法遵义特色泡辣椒游离氨基酸组成的主成分分析及综合评价[J]. 食品工业科技, 2024, 45(3): 262-269.
- XU J H, WANG X J, NIE Q L, et al. Principal component analysis and comprehensive evaluation of free amino acid composition of Zunyi characteristic pickled pepper based on double fermentation method[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(3): 262-269.
- [16] 刘登勇, 赵志南, 吴金城, 等. 基于 SPME-GC-MS 分析熏制材料对熏鸡腿挥发性风味物质的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(24): 220-227.
- LIU D Y, ZHAO Z N, WU J C, et al. Analysis of the effects of smoked materials on volatile flavor-compounds of smoked chicken legs based on SPME-GC-MS[J]. Food Science, 2019, 40(24): 220-227.
- [17] DONGMO S N, PROCOPIO S, SACHER B, et al. Flavor of lactic acid fermented malt based beverages: Current status and perspectives[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 54: 37-51.
- [18] 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.
- OUYANG J, SU W, TAO X L, et al. Analysis of volatile component in fermented chill [J]. Food & Machinery, 2012, 28(6): 55-58.
- [19] ZHU J C, CHEN F, WANG L Y, et al. Comparison of aroma-active volatiles in oolong tea infusions using GC-olfactometry, GC-FPD, and GC-MS[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2015, 63(34): 7499-7510.
- [20] 张森, 刘佳, 肖富权, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(7): 2236-2245.
- ZHANG M, LIU J, XIAO F Q, et al. 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[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2022, 13(7): 2236-2245.
- [21] 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.
- [22] KANG K M, BAEK H H. Aroma quality assessment of Korean fermented red pepper paste (gochujang) by aroma extract dilution analysis and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-olfactometry[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 488–495.
- [23] 王勇勤, 郭新, 黄笠原, 等. 基于电子鼻和气相色谱-质谱联用技术分析不同贮藏时间羊肉火腿香气成分[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 215–221.
- WANG Y Q, GUO X, HUANG L Y, et al. Analysis of volatile compounds of mutton ham with different storage times based on electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2019, 40(2): 215–221.
- [24] 吴凯, 覃业优, 蒋立文, 等. 不同质量分数食盐腌渍艳红辣椒的风味物质分析[J]. 食品科学, 2021, 42(24): 175–182.
- WU K, QIN Y Y, JIANG L W, et al. Analysis of flavor substances in pickled peppers (*Capsicum annuum* L. cv. Yanhong) with different salt contents[J]. Food Science, 2021, 42(24): 175–182.
- [25] 王晓飞. 纯种发酵泡菜及其风味物质的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2005.
- WANG X F. Studies on pure fermenting pickles and the volatile flavor components[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2005.
- [26] 方俊, 陈怡, 蒋立文, 等. 不同菌株接入盐渍辣椒汁和干辣椒混合体系发酵风味物质的比较[J]. 中国酿造, 2021, 40(1): 111–117.
- FANG J, CHEN Y, JIANG L W, et al. Comparison of flavor substances in fermented salted pepper juice and dry pepper mixed system by different strains[J]. Chinese Brewing, 2021, 40(1): 111–117.
- [27] LI Z H, WANG Z P, HU J, et al. Comparison of volatile compounds in traditional and commercial Pixian broad-bean sauce by HS-SPME-GC-MS and electronic nose[J]. Modern Food Sci Technol, 2014, 30: 268–273.
- [28] 尹小庆, 汤艳燕, 杜木英, 等. 两种鲜辣椒发酵过程中香气特征及其差异分析[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(16): 266–274, 285.
- YIN X Q, TANG Y Y, DU M Y, et al. Aroma characteristics and difference analysis of two fermented peppers through fermented process[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(16): 266–274, 285.
- [29] WU R, YU M, LIU X, et al. Changes in flavour and microbial diversity during natural fermentation of suan-cai, a traditional food made in Northeast China[J]. International Journal of Food Microbiology, 2015, 211: 23–31.
- [30] 王婧, 王晓丹, 邱树毅, 等. 酱香型白酒酿造体系风格特征形成探究[J]. 酿酒, 2015, 42(4): 99–104.
- WANG J, WANG X D, QIU S Y, et al. Advances in research on the formation of maotai-flavor liquor brewing system features[J]. Wine Brewing, 2015, 42(4): 99–104.
- [31] ZHANG Y R, ZHANG S W, FAN W X, et al. Identification of volatile compounds and odour activity values in quinoa porridge by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(8): 3957–3966.
- [32] 王丹, 丹彤, 孙天松, 等. SPME-GC-MS 结合 ROAV 分析单菌及复配发酵牛乳中关键性风味物质[J]. 食品科学, 2017, 38(8): 145–152.
- WANG D, DAN T, SUN T S, et al. Analysis of key volatile compounds in fermented cow milk produced by pure and mixed cultures by SPME-GC-MS combined with ROAV[J]. Food Science, 2017, 38(8): 145–152.
- [33] 张锦程, 余佶, 麻成金, 等. GC-MS 结合 ROAV 分析评价加工工艺对藤茶香气成分的影响[J]. 食品与机械, 2021, 37(12): 20–25.
- ZHANG J C, YU J, MA C J, et al. Analysis of volatile aroma components of Ampelopsis grossedentata tea with different processing technology based on GC-MS combined with ROAV[J]. Food & Machinery, 2021, 37(12): 20–25.
- [34] 奚星林, 曾广丰, 谢建军, 等. SPME-GC-MS 结合 ROAV 法分析苦瓜粉中挥发性特征风味物质[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(2): 153–160.
- XI X L, ZENG G F, XIE J J, et al. Analysis of volatile characteristic compounds in bitter melon powder by SPME-GC-MS combined with ROAV method[J]. China Food Additives, 2022, 33(2): 153–160.
- [35] 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. Evaluation of the flavor quality of pepper powder in different processing methods based on SPME-GC-MS combined

- with ROAV analysis[J]. *Chinese Condiments*, 2019, 44(8): 76–80.
- [36] 徐梦婷, 邵淑贤, 陈静, 等. 不同茶树品种工夫红茶挥发性成分及其关键香气成分分析[J]. *现代食品科技*, 2023, 39(1): 281–290.
- XU M T, SHAO S X, CHEN J, et al. Analysis of volatile components and key aroma components of congfu black tea of different tea cultivars[J]. *Modern Food Technology*, 2023, 39(1): 281–290.
- [37] 高露, 赵镭, 史波林, 等. 气相色谱-质谱联用结合气味活度值分析红花椒油的关键香气物质特征[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(22): 295–301.
- GAO L, ZHAO L, SHI B L, et al. Analysis of key aroma compounds in *Safthoxylum zanthoxylum* oil by gas chromatography-mass spectrometry combined with odor activity values[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2023, 49(22): 295–301.

The Changes of Volatile Flavor Compounds during Secondary-fermentation of Zunyi Pickled Peppers

Xu Jiahong, Wang Xiujun*, Nie Qianli, Li Jiamin, He Chunxia, Bao Huanhuan

(Guizhou Province Key Laboratory of Fermentation Engineering and Biopharmac, School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract In order to explore the effect of secondary-fermentation technologies on the flavor quality of Zunyi characteristic pickled peppers, the secondary-fermented Zunyi characteristic pickled pepper was taken as the research object. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with relative odor activity value (ROAV), cluster analysis (CA), and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) were used to explore the changes of volatile flavor compounds in the fermentation process of pickled peppers produced by secondary-fermentation method. The results showed that 42, 53, 62, 68 kinds of volatile flavor compounds were detected in 4 samples (fresh, traditional natural one-fermentation for 30 days, secondary-fermentation, and traditional natural one-fermentation for 150 days), The relative contents of alcohols in pickled peppers after natural fermentation for 30 days and 150 days were 57.550% and 56.605%, respectively, and the proportion of flavor substances such as linalool, ethyl acetate, and acetic acid was relatively high. The proportion of esters, hydrocarbons, and acids was 29.838%, 22.202%, and 11.684%, among which methyl salicylate, 2-methyltetradecane, nonal, and other flavor substances accounted for more, and the flavor difference was obvious. Multivariate statistical analysis showed that the characteristic flavor components of different samples were statistically different, among which there were 12, 17, 20, and 16 kinds of key flavor substances with ROAV \geq 1, respectively. The volatile flavor differences of different pickled pepper samples could be further distinguished by CA and OPLS-DA. Among them, linalool, isoamyl alcohol, nonanal, tetradecane aldehyde, 2-undecane, acetic acid, methyl salicylate, ethyl acetate, 2-methyltridecane, and 2-methoxy-3-isobutylpyrazine could be used as key flavor substances to distinguish pickled peppers at different fermentation stages. Compared with the traditional natural fermentation, the flavor quality of the pickled peppers with Zunyi characteristics produced by the secondary-fermentation method was better, which could provide a basis for further research on the flavor formation mechanism of pickled peppers in the two-fermentation method and guide the precise regulation of flavor quality.

Keywords Zunyi characteristic pickled pepper; secondary-fermentation method; GC-MS; volatile flavor