

常温低温发酵对二次发酵辣椒酱品质的影响比较

郑训培¹, 覃业优², 巢瑾³, 蒋立文¹, 李跑^{1*}, 刘洋^{1*}

(1. 湖南农业大学食品科学技术学院, 长沙 410128; 2. 湖南坛坛香食品科技有限公司, 长沙 410300;
3. 湖南省茶业集团股份有限公司, 长沙 410126)

摘要: **目的** 比较分析常温低温发酵对二次发酵辣椒酱品质的影响。**方法** 本研究测定了不同温度下二次发酵辣椒酱的总酸、氨基酸态氮、总糖、还原糖等指标, 采用电子鼻技术对其风味轮廓进行了描述, 并通过顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)结合香气活度值对3个发酵时间节点的挥发性成分及主要风味物质进行了分析。**结果** 辣椒酱的总糖及还原糖含量随发酵时间呈下降趋势, 且发酵温度越高, 减少的速率越快; 总酸含量随发酵时间呈上升趋势, 但氨基酸态氮含量变化并不明显; 不同温度下发酵辣椒酱风味成分种类存在一定的差异; 通过HS-SPME-GC-MS共检出70种挥发性成分。其中对乙烯基愈疮木酚(辛香、木香)、苯乙醛(风信子香)以及水杨酸甲酯(甜香、薄荷香)为不同发酵温度共有的主要呈香物质。二烯丙基二硫(蒜香)为低温发酵辣椒酱特有的呈香物质, 芳樟醇(花香)、肉豆蔻酸甲酯(焦香风味)、油酸乙酯(奶油香)、 γ -雪松烯(松木香)等为低温发酵后期的协调呈香物质。亚油酸乙酯(花果香)、癸酸乙酯(椰子香)、水杨酸甲酯(甜香、薄荷香)、棕榈酸乙酯(奶油香)、4-乙基苯酚(烟熏香)等为常温发酵辣椒酱的呈香物质。**结论** 常温发酵条件下风味物质的生成速度与增量远优于低温发酵, 表明常温发酵优于低温发酵。本研究为盐胚辣椒的风味强化提供了新的思路, 为今后辣椒酱及剁辣椒产品开发提供了技术支持。

关键词: 二次发酵辣椒酱; 常温发酵; 低温发酵; 电子鼻; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法; 风味物质

Comparison of the effects of room and low fermentation temperatures on the quality of secondary fermented chili sauce

ZHENG Xun-Pei¹, QIN Ye-You², CHAO Jin³, JIANG Li-Wen¹, LI Pao^{1*}, LIU Yang^{1*}

(1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;
2. Hunan Tantanxiang Bio-technology Co., Ltd., Changsha 410300, China;
3. Hunan Tea Group Co., Ltd., Changsha 410126, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of room and low fermentation temperatures on the quality of secondary fermented chili sauce. **Methods** The total acid, amino acid nitrogen, total sugar and reducing sugar were measured at different temperatures. The flavor profile was obtained with the electronic nose technology. The volatile

基金项目: 湖南特色发酵蔬菜加工关键技术及标准化研究与示范项目(2020NK2027)

Fund: Supported by the Research and Demonstration on Key Technologies and Standardization of Hunan Characteristic Fermented Vegetable Processing (2020NK2027)

*通信作者: 李跑, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品分析与化学计量学。E-mail: lipao@live.cn

刘洋, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品生物技术。E-mail: fs.ly@hunau.edu.cn

*Corresponding author: LI Pao, Ph.D, Associate Professor, College of Food Science and Technology Hunan Agricultural University, No.1, Nongda Road, Furong District, Changsha 410128, China. E-mail: lipao@live.cn

LIU Yang, Ph.D, Lecturer, College of Food Science and Technology Hunan Agricultural University, No.1, Nongda Road, Furong District, Changsha 410128, China. E-mail: fs.ly@hunau.edu.cn

components and main flavor substances in 3 fermentation time nodes were analyzed by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) combined with aroma activity value. **Results** The total sugar and reducing sugar content of chili sauce gradually decreased during the fermentation process, while the higher the temperature, the faster the decrease speed. The total acid content showed an upward trend, and the change of the amino acid nitrogen content was not significant. There were certain differences in the types of flavor components in fermented chili sauce at different temperatures. A total of 70 volatile compounds were identified with HS-SPME-GC-MS. 2-Methoxy-4-vinylphenol (spicy, woody), benzaldehyde (hyacinth), and methyl salicylate (sweet, minty) were the main aroma-producing compounds shared by different fermentation temperatures. Diallyl disulfide was the aroma-producing compound in the low fermentation temperature chili sauce, accompanied by other co-contributing aromas such as linalool (floral), methyl eugenol (roasted flavor), ethyl oleate (buttery), and γ -cedrene (woody) in the late stage of low-temperature fermentation. Ethyl linoleate (floral, fruity), ethyl decanoate (coconut), methyl salicylate (sweet, minty), ethyl palmitate (creamy), and 4-ethylphenol (smoky) were the aroma-producing compounds in room fermentation temperature chili sauce. **Conclusion** The generation rate and increment of flavor compounds with room fermentation temperature are better than those of low fermentation temperature, indicating that room temperature fermentation is superior to low temperature fermentation. This study provides a new approach for flavor enhancement of salt embryo chili, and technical support for the development of chili sauce and chopped chili products in the future.

KEY WORDS: secondary fermented chili sauce; room fermentation temperature; low fermentation temperature; electronic nose; headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; flavor compound

0 引言

辣椒(*Capsicum annuum* L.)是我国种植面积最广的蔬菜之一,同时也是我国消费量最大的调味品之一^[1-4]。辣椒营养成分丰富、风味多样,既可鲜食,亦可加工为辣椒酱、辣椒油等产品。辣椒酱是传统的发酵辣椒产品,将新鲜辣椒经过洗净、晾干、去把和去蒂处理后,绞酱,加入适量食盐、生姜、白酒等充分搅拌后,入坛密封发酵一段时间后成熟^[5-6]。

风味是发酵辣椒品质的重要指标,现阶段很多学者对其进行了深入研究^[7-10]。蒋立文等^[11]利用电子鼻及气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对 6 种高盐辣椒盐胚进行了风味轮廓描述,其中短链烷烃类、乙醇、硫化物、有机硫化物气味明显,醇类物质为主要的风味物质。吴凯等^[12]利用气相离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)对不同盐浓度腌渍辣椒的风味变化进行了研究,结果表明:高盐发酵的腌渍辣椒风味更为丰富,最佳食盐含量为 9%~12%。江雪梅等^[13]利用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)结合 GC-MS 技术对不同品种辣椒做成的剁辣椒风味变化进行了研究,发现辣椒品种对剁辣椒风味影响显著,其中醇类和酯类物质为主要的呈香成分。肖何等^[14]利用 HS-SPME-GC-MS 技术对湖南不同产地的农家剁辣椒进行了研究。实验发现,酯类物质是剁辣椒中含量最高且种类最多的风味成分,

其中主要的呈香物质为异己酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸乙酯等。现阶段对剁辣椒的研究集中于风味的形成机制,主要探究盐度、辣椒品种、菌种强化发酵等因素对风味的影响^[15-16]。

辣椒是季节性的作物,较难实现全年生产,因此商业化的大规模生产通常采用高盐来保持辣椒的脆度、颜色后进行脱盐、调味、杀菌,导致辣椒发酵程度不高,风味较差,产品比较单一^[17-19]。二次发酵辣椒通过一次厌氧发酵和二次发酵,可显著提升辣椒的酯类物质含量,使得辣椒香味浓郁。现阶段对于二次发酵辣椒风味的研究还非常少。此外,发酵温度也是影响发酵辣椒品质的重要因素^[20]。然而,现阶段发酵温度对二次发酵辣椒酱品质的影响依旧不清楚。为了探明发酵温度对二次发酵辣椒酱品质的影响,本研究采用高盐盐胚捣碎后进行二次发酵,测定不同温度下二次发酵辣椒酱的总酸、氨基酸态氮、总糖、还原糖等指标,采用电子鼻技术对其风味轮廓进行描述,并通过 HS-SPME-GC-MS 检测 3 个发酵时间节点的挥发性成分,结合香气活度值(odor activity value, OAV)以获得不同温度二次发酵辣椒酱的主要风味物质,为后续的二次发酵辣椒酱产品开发、生产工艺优化提供一定的理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

辣椒盐胚(盐度 13%,腌渍时间 1 年),由湖南坛坛香食品科技有限公司提供。

甲醛、2-辛醇(纯度 99%)、氢氧化钠、氯化钠、邻苯二甲酸氢钾(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

PEN3 电子鼻(德国 AIRSENSE 公司); 7890B 5977 型 Agilent 气相色谱-质谱仪、DB-5MS 色谱柱(30 m×250 μm, 0.25 μm)(美国 Agilent 公司); 57330-U 型聚二甲基硅氧烷萃取头(50/30 μm DCB/CARR/PDM)(美国 SUPELCO 公司); AU220 万分之一分析天平(日本岛津公司)。

1.3 实验方法

取新鲜辣椒, 消毒、清洗后切碎, 加入为辣椒重量 13% 的食盐于常温密封第一次发酵, 并进行排气处理, 第一次发酵时间 1 年。将辣椒盐坯(盐度 13%)进行搅碎打浆后成为辣椒酱, 继续密封二次发酵。其中样品分为 A、B 两组。参考文献以及企业实际生产确定 8°C 为低温发酵温度^[21]。A 组样品放置于 8°C 冷库中密封发酵, B 组样品放置于 28°C 恒温密封发酵。分别在第 1、7、14、21、28 d 取样, 并测定相关理化数据(总酸、氨基酸态氮、总糖、还原糖)。分别对 7、14、28 d 的样品进行电子鼻及挥发性成分测定(A 组发酵 7、14、28 d 样品命名为 A1、A2、A3; B 组发酵 7、14、28 d 样品命名为 B1、B2、B3)。

总酸的测定参照 GB 12456—2021《食品安全国家标准 食品中总酸的测定》。

氨基酸态氮的测定参照 GB 5009.235—2016《食品安全国家标准 食品中氨基酸态氮的测定》。

总糖的测定参考罗凤莲^[22]的苯酚-硫酸比色法方法。

还原糖的测定参考罗凤莲^[22]的直接滴定法。

电子鼻的测定: 直接顶空吸气法直接将进样针头插入顶空瓶中, 进行测定。测定条件: 采样时间为 1 s/组; 传感器自清洗时间为 120 s; 传感器归零时间为 10 s; 样品准备时间为 5 s; 进样流量为 400 mL/min; 分析采样时间为 120 s。电子鼻传感器性能描述见表 1。

表 1 电子鼻传感器性能描述

Table 1 Performance description of electronic nose sensor

传感器序号	传感器性能描述
MOS1	芳香成分
MOS2	灵敏度大, 对氮氧化合物很灵敏
MOS3	氨水, 对芳香成分灵敏
MOS4	主要对氢气有选择性
MOS5	烷烃芳香成分
MOS6	对短链烷烃灵敏
MOS7	对硫化物灵敏
MOS8	对乙醇灵敏
MOS9	芳香成分, 对有机硫化物灵敏
MOS10	对烷烃灵敏

挥发性成分的测定: 参照肖何等^[14]的方法。HS-SPME 条件: 准确称取 2.5 g 辣椒酱样品置于 15 mL 顶空进样瓶中, 加入 5 mL 饱和氯化钠溶液, 再加入 2-辛醇(10 μL, 0.16 mg/mL), 用密封垫封口, 涡旋振荡 30 s。随后将其放入 70°C 水浴中平衡 15 min。将 SPME 针插入萃取瓶中推出纤维头, 保持 70°C 顶空吸附 40 min, 随后迅速将萃取头插入 GC 进样口, 并推出纤维头, 250°C 解吸 5 min 后进行数据采集。GC-MS 条件: 色谱柱为 DB-5MS (30 m×250 μm, 0.25 μm), 载气为 He (99.999%), 流速 1 mL/min; 进样模式: 不分流; 进样口温度 250°C; 升温条件: 40°C 保持 3 min, 以 5°C/min 升至 150°C, 以 10°C/min 升至 250°C 保持 5 min。离子源温度 230°C, 电子能量 70 eV, 质量扫描范围 m/z 33~500。定性分析: 使用 MASS HUNTER 处理软件, 对 GC-MS 获取的结果进行处理, 得到的峰质谱图与 NIST 20.0 质谱库进行对比, 选取匹配度最高的物质作为定性结果。定量分析: 内标法。以 2-辛醇作为内标, 按公式(1)进行计算。

$$\text{各挥发性成分含量}(\mu\text{g/g}) = \frac{\text{各组分峰面积} \times \text{内标物质质量}(\mu\text{g})}{\text{内标峰面积} \times \text{样品质量}(\text{g})} \quad (1)$$

1.4 数据处理

使用 SPSS 2022 进行主成分分析。采用 Origin 8.0 软件对实验数据进行绘图。

2 结果与分析

2.1 发酵温度对二次发酵辣椒酱总糖与还原糖的影响

图 1 是不同温度下二次发酵辣椒酱总糖与还原糖含量变化图。由图 1 可知, 二次发酵辣椒酱的总糖及还原糖含量在发酵过程中呈下降趋势。常温二次发酵辣椒酱与低温二次发酵辣椒酱的还原糖含量分别降低了 75.09% 和 41.45%。可能的原因为, 常温二次发酵辣椒酱中微生物生长代谢更为活跃, 还原糖作为底物被微生物消耗, 导致还原糖含量显著下降; 而低温对发酵微生物有所抑制, 相较于常温二次发酵辣椒酱, 还原糖含量的减少速率相对缓慢。7 d 到 14 d 还原糖含量略有上升, 可能原因是总糖降解为还原糖的速率大于微生物生长消耗还原糖的速率。

2.2 发酵温度对发酵辣椒酱总酸与氨基酸态氮的影响

图 2 是不同温度发酵辣椒酱总酸与氨基酸态氮含量变化图。由图 2 可知, 辣椒酱的总酸含量呈上升趋势。从开始发酵至 14 d 时, 总酸含量上升较快, 之后总酸含量增加的趋势渐缓。发酵至 28 d 时, 低温发酵辣椒酱的总酸含量略高于常温发酵辣椒酱, 含量为(5.54±0.26) g/kg。总酸含量的上升趋势明显, 且不同发酵温度之间无明显差异。

可能是因为辣椒捣碎后促进了糖的利用形成了一定数量的有机酸。氨基酸态氮的含量主要反映辣椒酱中的鲜味指标^[12]。由图 2 可知, 所有发酵温度下辣椒酱氨基酸态氮含量变化并不明显。

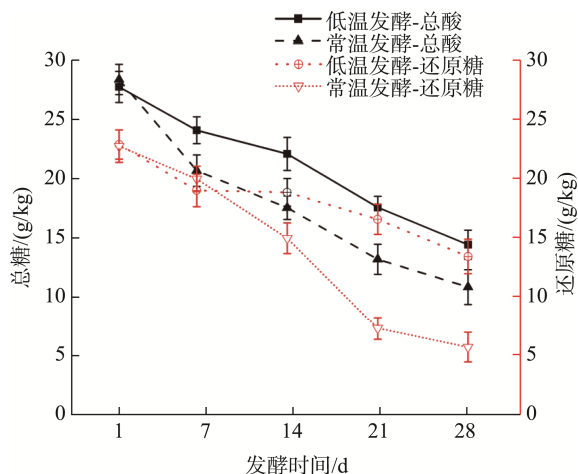


图1 不同温度二次发酵辣椒酱总糖与还原糖含量变化图(n=3)
Fig.1 Changes of total sugar and reducing sugar content in secondary fermented chili sauce at different temperatures (n=3)

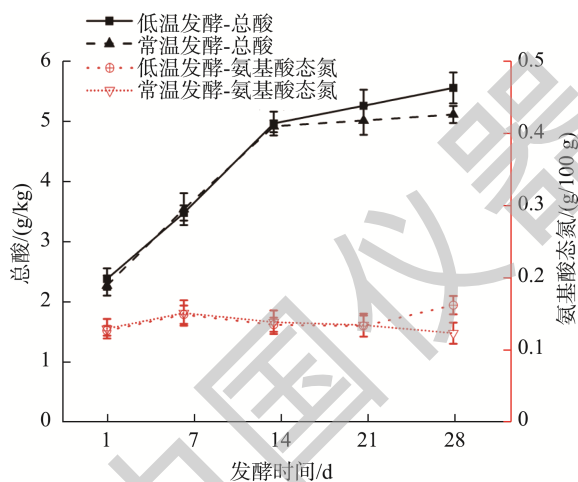


图2 不同温度二次发酵辣椒酱总酸与氨基酸态氮含量变化图(n=3)
Fig.2 Changes of total acidity and amino acid nitrogen content in secondary fermented chili sauce at different temperatures (n=3)

2.3 基于电子鼻技术的不同温度二次发酵辣椒酱品质分析

图 3 是不同温度二次发酵辣椒酱电子鼻雷达图。在 10 个传感器中, MOS2(氮化合物)、MOS6(短链烷烃)和 MOS7(硫化物)的响应值最强, 其次是传感器 MOS8 和 MOS9。可能原因是其主要挥发性物质为短链烷烃、硫化物、氮化合物、芳香物质、有机硫化物以及乙醇, 这与蒋立文等^[11]以及何旭峰等^[23]的研究结果基本一致。从总体响应值来看, 不同温度下各样品的风味轮廓类似。从响应

值的大小差异来看低温发酵样品的响应值明显低于常温发酵样品的响应值。不同温度样品在传感器 MOS2、MOS6 和 MOS7 上有较为明显的差异, 其中 B3 响应值最强, B2 次之, B1 与 A3 类似, A1 与 A2 类似。

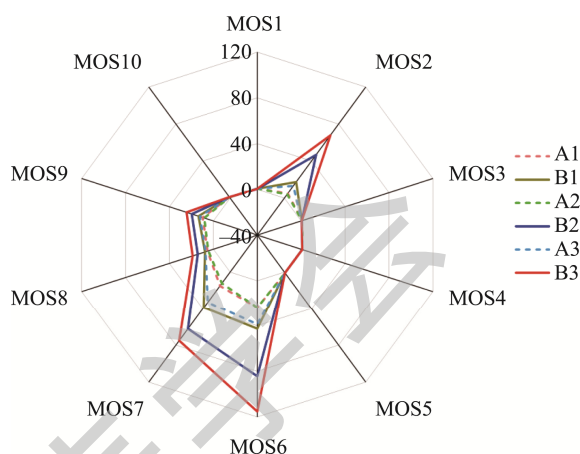


图3 不同温度下二次发酵辣椒酱电子鼻雷达图
Fig.3 Electronic nose radar chart of secondary fermented chili sauce at different temperatures

图 4 是电子鼻的主成分分析图。由图 4 可知第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)的贡献率分别为 94.83%和 2.96%, 累计方差贡献率为 97.79%, 表明采用前两个主成分可代表原始样品数据^[24-25]。A1 与 A2 的置信椭圆有交集覆盖, 说明二者风味成分基本一致; A3 与 B1 的置信椭圆距离较为接近, 说明二者风味成分组成相差不大; B2 和 B3 的置信椭圆相距其他样品置信椭圆较远, 说明二者的风味成分相较于其他样品有明显的区别。然而, 利用电子鼻和 PCA 的方法依旧不能获得具体的差异风味组分及其含量信息。

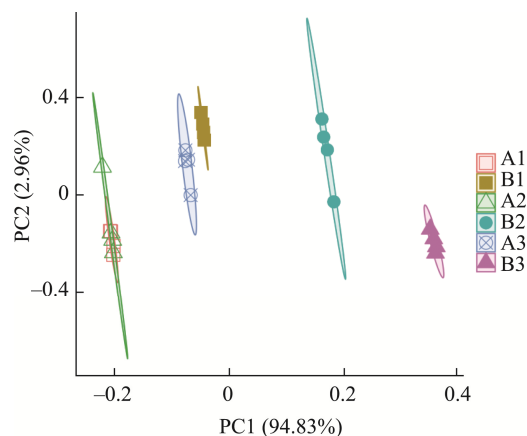


图4 二次发酵辣椒酱电子鼻的主成分分析结果
Fig.4 Principal component analysis result of secondary fermented chili sauce with electronic nose

2.4 基于 HS-SPME-GC-MS 技术的不同温度发酵辣椒酱挥发性成分分析

通过 HS-SPME-GC-MS 检测了 3 个发酵时间节点的挥发性成分。图 5a 是不同温度以及发酵时间下二次发酵辣椒酱挥发性成分种类图。由图 5 可知, 不同发酵温度样品挥发性成分组成存在一定的差异。然而, 随着发酵时间的增加, 不同发酵温度样品挥发性成分的种类呈现出较大的变化趋势。发酵至 7 d 时, 和 A1 低温发酵结果相比, B1 常温发酵挥发性成分种类显著增加, 其中 B1 较 A1 增加了 11 种酯类物质、5 种烃类物质、1 种酚类物质、2 种醛类物质、1 种酮类物质和 1 种醇类物质。这可能是由于受低温的影响, 低温发酵样品微生物的生长代谢变缓, 同时由于辣椒盐胚的搅碎, 常温发酵样品中的微生物可以实现更好的发酵, 从而造成了不同发酵温度样品挥发性成分的种类差异较大。发酵至 14 d 时, 不同发酵温度样品之间的挥发性成分种类差异不大, 烃类与酯类物质种类得到了进一步增加。A 组低温发酵样品挥发性成分种类变化显著, 其中 A2 较 A1 增加了 13 种酯类物质、15 种烃类物质、2 种酚类物质、2 种醛类物质、1 种酮类物质和 1 种醇类物质。对于常温发酵, B2 较 B1 增加了 9 种酯类物质、5 种烃类物质。低温发酵挥发性成分变化比常温发酵挥发性成分变化更为明显, 这可能是低温发酵样品中的微生物逐渐适应了外部环境, 生长代谢更为旺盛, 而常温发酵样品中微生物的生长代谢已趋于稳定。此外, 发酵至 28 d 时, 常温发酵温度下酯类物质的数量多于低温发酵温度, 而烃类物质数据量少于低温发酵温度。图 5b 为不同温度以及发酵时间下二次发酵辣椒酱挥发性成分含量对比图。由图 5b 可知, 随着发酵时间的增加, 不同发酵温度样品挥发性成分含量均变化显著。发酵至 7 d 时, 不同发酵温度样品挥发性成分总含量差别不大。发酵至 14 d 时, 不同发酵温度样品挥发性成分总含量呈现显著差异。A2 低温发酵时酯类、烃类、酚类与醛类物质含量均得到了显著上升。B2 常温发酵的挥发性成分含量同样显著增加, 较 B1

增加了 624.76%。其中酯类物质占增加量的 93.69%, 含量显著增加的化合物有棕榈酸乙酯(奶油香气)^[26]、月桂酸乙酯(花生、干酪香气)、9-十六碳烯酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯(鸢尾花香气)^[27]、硬脂酸乙酯(无明显香味)、反油酸乙酯(有花香和果香香气)。发酵至 28 d 时, 不同发酵温度样品挥发性成分含量依旧呈现显著差异。低温发酵样品酯类物质与烃类物质含量提升较大。常温发酵样品挥发性成分含量提升明显, 其含量变化由高到低分别是酯类物质>烃类物质>醇类物质>酚类物质。此外, 由图 5b 可知, 常温发酵条件下, 其风味物质的合成速度与增量远优于低温发酵, 为盐胚辣椒增加了较强的风味。

表 2 为不同发酵温度下二次发酵辣椒酱挥发性成分表, 共检测出 70 种挥发性成分, 主要可以分为 7 大类化合物, 其中醇类 3 种、酯类 30 种、烃类 23 种、酚类 3 种、酮类 3 种、醛类 3 种、其他类化合物 5 种。根据挥发性成分的种类与含量变化分析来看, 主要变化的物质为酯类物质、烃类物质和醇类物质。酯类物质主要散发果香以及花香等香甜气味^[27]。所有样品中酯类物质含量变化最明显的是棕榈酸乙酯(奶油香气)、亚油酸乙酯(花果香气)、月桂酸乙酯(花生、干酪香气)、肉豆蔻酸乙酯(鸢尾花香气)等。低温发酵中亚油酸乙酯(花果香气)、棕榈酸乙酯(微弱果醇和奶油香气)、反油酸乙酯(花香和果香香气)以及肉豆蔻酸乙酯(鸢尾花香气)等多种化合物含量提升超过 100%; 常温发酵中酯类化合物含量提升以棕榈酸乙酯(奶油香气)、亚油酸乙酯(花果香气)最为明显, 超过了 200%。醇类物质赋予样品葡萄酒和花果香气^[27]。醇类物质含量的变化主要体现在 α -松油醇(具有紫丁香香气)、芳樟醇(花香、果香气)、苯乙醇(玫瑰、花粉香气)3 类物质的变化。其中苯乙醇含量在两种发酵温度样品中呈上升趋势, 低温发酵样品中 α -松油醇与芳樟醇呈先下降后上升趋势, 但最终含量低于发酵初期, 在常温发酵样品中芳樟醇含量逐渐减少。烃类物质的种类变化较为明显, 其中烷烃类物质阈值较高, 对于风味影响较小,

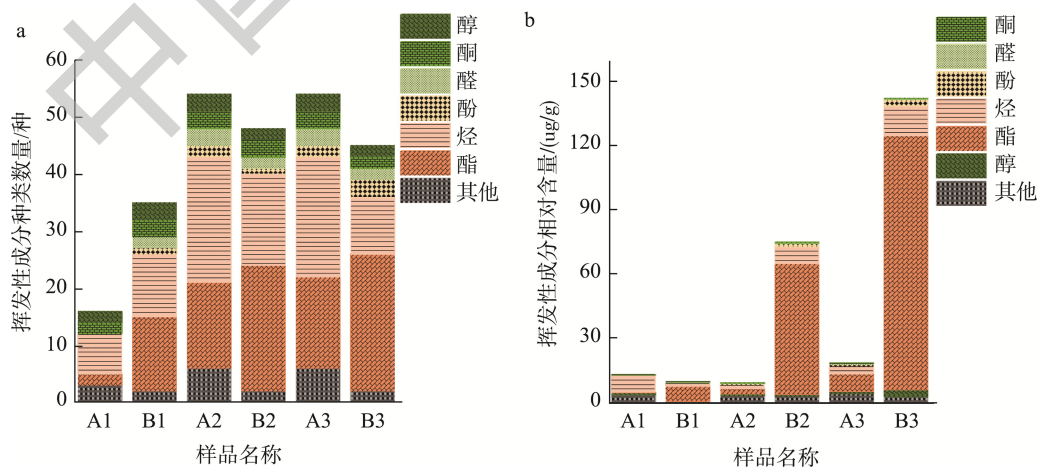


图5 不同温度及发酵时间二次发酵辣椒酱挥发性成分种类图(a)和含量图(b)

Fig.5 Composition (a) and content (b) of volatile components in secondary fermented chili sauce at different temperatures and time

烯烃类物质阈值较低, 对于风味的组成有一定的影响^[28]。 γ -雪松烯(香柏和松木香气)在低温发酵样品中含量高于常温发酵样品, 而巴伦西亚橘烯(柑橘香气)、 α -雪松烯(柏木和檀香气)、 α -葑澄茄油烯(柑橘香气)等物质在常温发酵样品中含量高于低温发酵样品。常温发酵样品中酯类含量占比最高。此外, 与 A1 和 A2 相比, A3 中增加了苯甲酸乙酯(洋甘菊香)、月桂酸乙酯(花生、干酪香气)、硬脂酸甲酯等酯类物质, 与 B1 和 B2 相比, B3 中增加了 8-甲基壬基酸乙酯、

壬酸乙酯、(Z)-2-甲基丙酸-3-己烯酯以及十三酸乙酯等酯类物质, 表明随着发酵时间的增加, 二次发酵辣椒酱中增加了一些特征香味。此外, 常温二次发酵中, 8-甲基壬基酸乙酯、3,7-二甲基-6-辛烯酸乙酯、癸酸乙酯、2,4-己二烯酸乙酯、水杨酸乙酯、十七烷酸乙酯、壬酸乙酯、十三酸乙酯、9-十五碳烯酸乙酯、3-甲基丁基十六烷酸酯、辛酸乙酯以及苯乙酸乙酯 12 种酯类物质是低温二次发酵辣椒酱所没有的, 构成了常温发酵辣椒酱独特香味。

表 2 不同发酵温度二次发酵辣椒酱挥发性成分表
Table 2 Volatile components of secondary fermented chili sauce at different temperatures

CAS 号	挥发性化合物	含量/($\mu\text{g/g}$)						
		A1	A2	A3	B1	B2	B3	
醇类	98-55-5	α -松油醇	0.39	0.30	0.31	0.28	0.30	0.36
	78-70-6	芳樟醇	0.67	0.54	0.55	0.57	-	-
	60-12-8	苯乙醇	-	0.08	0.14	0.12	0.61	2.87
	93-89-0	苯甲酸乙酯	-	-	0.02	-	0.11	0.23
	1000452-00-8	8-甲基壬基酸乙酯	-	-	-	-	-	0.13
	1000192-30-7	3,7-二甲基-6-辛烯酸乙酯	-	-	-	-	0.23	-
	106-33-2	月桂酸乙酯	-	-	0.40	0.40	3.49	5.42
	106-32-1	辛酸乙酯	-	-	-	-	0.07	0.12
	101-97-3	苯乙酸乙酯	-	-	-	-	0.08	0.19
	112-39-0	棕榈酸甲酯	-	0.20	0.60	0.42	1.09	0.55
	1120-25-8	棕榈油酸甲酯	-	0.15	0.10	0.03	0.06	-
	111-82-0	月桂酸甲酯	-	0.08	0.12	0.05	0.11	0.04
	111-61-5	硬脂酸乙酯	-	0.09	0.17	0.09	1.16	2.13
	110-38-3	癸酸乙酯	-	-	-	-	0.17	0.28
酯类	110318-09-7	2,4-己二烯酸乙酯	-	-	-	-	1.76	3.20
	112-61-8	硬脂酸甲酯	-	-	0.02	-	0.03	-
	119-36-8	水杨酸甲酯	0.11	0.34	0.52	0.47	1.00	1.36
	118-61-6	水杨酸乙酯	-	-	-	-	0.06	0.06
	14010-23-2	十七烷酸乙酯	-	-	-	-	0.08	0.22
	13038-47-6	9(E),11(E)-十八碳二烯酸甲酯	-	0.15	-	-	-	-
	124-10-7	肉豆蔻酸甲酯	-	0.22	0.37	0.18	-	-
	124-06-1	肉豆蔻酸乙酯	-	0.16	0.93	0.95	7.55	12.72
	123-29-5	壬酸乙酯	-	-	-	-	-	0.06
	41519-23-7	(Z)-2-甲基丙酸-3-己烯酯	0.04	0.07	0.05	-	-	0.05
	41114-00-5	十五酸乙酯	-	0.03	0.09	0.12	0.87	1.66
	28267-29-0	十三酸乙酯	-	-	-	-	-	0.09
	56219-09-1	9-十五碳烯酸乙酯	-	-	-	-	0.12	0.22
	54546-22-4	9-十六碳烯酸乙酯	-	0.06	0.33	0.26	2.20	4.23
544-35-4	亚油酸乙酯	-	0.03	1.68	0.71	13.17	26.70	
628-97-7	棕榈酸乙酯	-	0.65	2.62	3.23	27.47	55.45	
烃类	81974-61-0	3-甲基丁基十六烷酸酯	-	-	-	-	0.15	0.26
	6512-99-8	油酸乙酯	-	0.05	0.21	0.12	-	-
	6114-18-7	反油酸乙酯	-	0.13	1.14	0.56	5.58	12.15
	629-78-7	十七烷	-	0.11	0.18	0.09	0.15	0.17
	629-62-9	十五烷	-	0.09	0.15	-	0.18	-
	629-59-4	十四烷	-	0.07	0.10	-	-	-
	6117-97-1	4-甲基十二烷	-	0.03	0.03	0.03	-	-

表2(续)

CAS号	挥发性化合物	含量/($\mu\text{g/g}$)						
		A1	A2	A3	B1	B2	B3	
544-76-3	正十六烷	-	0.07	0.11	0.05	0.13	0.12	
543-59-9	1-氯戊烷	-	-	-	-	-	0.71	
54211-14-2	1,2-亚乙烯基环己烷	-	0.01	0.02	0.03	-	-	
112-40-3	十二烷	-	0.07	0.08	-	-	-	
1560-96-9	2-甲基十三烷	0.20	0.17	0.25	0.14	0.26	-	
1560-95-8	2-甲基四癸烷	0.16	0.27	0.41	0.23	0.38	0.35	
1560-93-6	2-甲基十五烷	-	0.06	0.14	-	0.13	-	
1560-92-5	2-甲基十六烷	-	0.06	0.11	-	0.10	-	
17312-68-4	4,4-二甲基十一烷	0.06	0.01	0.06	-	-	0.06	
烃类	17301-30-3	3,8-二甲基十一烷	0.07	0.08	-	0.22	-	
17301-29-0	3,7-二甲基十一烷	-	0.04	0.03	-	0.08	-	
17301-23-4	2,6-二甲基十一烷	-	0.03	0.03	-	-	-	
4292-19-7	1-碘十二烷	0.06	0.02	0.05	-	0.08	0.15	
75023-40-4	(<i>S</i> ,1 <i>Z</i> ,5 <i>E</i>)-1,5-二甲基-8-异丙烯-1,5-环癸二烯	-	-	-	-	0.05	-	
53111-25-4	γ -雪松烯	0.20	0.14	0.22	0.08	-	-	
52254-38-3	2-甲基-1-十四碳烯	-	0.11	0.19	0.10	0.15	-	
4630-07-3	巴伦西亚橘烯	-	0.04	0.06	0.08	0.14	0.08	
3853-83-6	α -雪松烯	0.10	0.07	0.12	-	0.16	0.15	
17699-14-8	α -葎澄茄油烯	-	0.06	0.08	0.08	0.16	0.13	
2785-89-9	4-乙基愈创木酚	-	-	-	-	-	0.42	
酚类	123-07-9	4-乙基苯酚	-	0.02	0.03	-	0.24	
7786-61-0	对乙烯基愈疮木酚	-	0.41	0.77	0.36	1.28	2.60	
589-63-9	4-辛酮	-	0.20	0.15	0.13	0.14	-	
酮类	5835-18-7	2,5,5,8a-四甲基-2,3,4,4a,6,8-六氢苯并吡喃酮	0.09	0.10	0.12	0.09	0.14	0.16
17081-85-5	1,2-脱氢- α -环戊酮	0.17	0.14	0.15	0.10	0.16	0.20	
2765-11-9	十五醛	-	0.04	0.07	0.04	-	0.06	
醛类	122-78-1	苯乙醛	-	0.14	0.19	0.08	0.23	0.14
100-52-7	苯甲醛	-	0.13	0.24	-	0.27	-	
95-63-6	1,2,4-三甲基苯	0.31	0.09	0.11	-	-	-	
2179-57-9	二烯丙基二硫	-	0.04	0.84	-	-	-	
其他	116-53-0	2-甲基丁酸	-	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03
115-10-6	二甲醚	3.68	3.27	3.30	-	3.45	-	
108-67-8	1,3,5-三甲苯	-	0.15	-	0.10	-	-	

注: -表示未检出。

2.5 二次发酵辣椒酱香气活度值分析

通过结合 OAV 可以更好地分析不同温度下二次发酵辣椒酱的风味结构^[29-31]。OAV 为挥发性风味成分的阈值与其含量的比值, OAV ≥ 1 时, 表示该物质对风味有一定的影响; OAV ≥ 10 时, 表示该物质对风味影响极大。通过查找并计算不同发酵温度下二次辣椒酱(A3 和 B3)的挥发性成分 OAV。表 3 为 OAV 值 ≥ 1 的关键香气成分。可以看出, OAV 值 ≥ 1 的物质共有 14 种, 其中不同发酵温度样品共有的物质有 6 种, 分别为水杨酸甲酯、亚油酸乙

酯、棕榈酸乙酯、4-乙基苯酚、对乙烯基愈疮木酚、苯乙醛。对乙烯基愈疮木酚(辛香、木香)在两个样品中得分均为最高, 尽管其含量在不同发酵温度样品中均不高, 但是其阈值较低, 为共有的主要风味物质之一; 其次苯乙醛(风信子香)、水杨酸甲酯(甜香、薄荷香)的 OAV 值均 ≥ 10 , 为二次发酵辣椒酱贡献了花香、甜香、薄荷香等香味。因此, 对乙烯基愈疮木酚、苯乙醛以及水杨酸甲酯为两种样品共有的主要呈香物质。在低温发酵样品中, 二烯丙基二硫(强烈蒜香)OAV 值较高, 为其赋予了浓郁的蒜

表 3 不同温度二次发酵辣椒酱挥发性成分的 OAV 值
Table 3 OAV of volatile components in secondary fermented chili sauce at different temperatures

序号	化合物名称	阈值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值		香气描述
			A3	B3	
1	苯乙醇	564.23	<1	5.09	花果香
2	苯甲酸乙酯	55.56	<1	4.14	洋柑橘香
3	辛酸乙酯	19.30	<1	6.22	花、果香
4	苯乙酸乙酯	155.55	<1	1.22	蜂蜜香
5	癸酸乙酯	5.00	<1	56.00	椰子香
6	水杨酸甲酯	40.00	13.00	34.00	甜香、薄荷香
7	肉豆蔻酸乙酯	4000.00	<1	3.18	淡奶油香
8	亚油酸乙酯	450.00	3.73	59.33	花果香
9	棕榈酸乙酯	2000.00	1.31	27.73	奶油香
10	4-乙基愈创木酚	89.25	<1	4.71	丁香、香料香
11	4-乙基苯酚	21.00	1.43	11.43	烟熏香
12	对乙烯基愈疮木酚	12.02	64.06	216.31	辛香、木香
13	苯乙醛	6.30	30.16	22.22	风信子香
14	二烯丙基二硫	80.00	10.05	<1	强烈蒜香

注: 香气阈值源于《Compilations of odour threshold values in air, water and other media (Edition 2011)》。

香味。此外, 芳樟醇(花香)、肉豆蔻酸甲酯(焦香风味)、油酸乙酯(奶油香味)、 γ -雪松烯(松木香)等为低温发酵后期的协调呈香物质。常温发酵辣椒酱中酯类物质为主要的呈香物质, 赋予辣椒酱浓郁的花果香气与奶油香气。其 OAV 值由高到低分别是亚油酸乙酯(花果香)、癸酸乙酯(椰子香)、水杨酸甲酯(甜香、薄荷香)、棕榈酸乙酯(奶油香)、辛酸乙酯(花、果香)、苯甲酸乙酯(洋甘菊香)、肉豆蔻酸乙酯(淡奶油香)、苯乙酸乙酯(蜂蜜香), 这与 2.4 部分 GC-MS 测定结果相吻合。

3 结 论

通过对不同发酵温度下二次发酵辣椒酱理化指标以及挥发性成分的分析发现, 随着发酵时间的增加, 辣椒酱的总糖及还原糖含量逐渐减少, 且发酵温度越高, 减少的速率越快; 总酸含量随发酵时间呈上升趋势, 但氨基酸态氮含量变化并不明显, 不同温度下二次发酵辣椒酱风味成分存在一定的差异; HS-SPME-GC-MS 共检测出 70 种挥发性成分。其中对乙烯基愈疮木酚(辛香、木香)、苯乙醛(风信子香)以及水杨酸甲酯(甜香、薄荷香)为两种样品共有的主要呈香物质, 二烯丙基二硫(蒜香)为低温发酵辣椒酱特有的主要呈香物质, 另有芳樟醇(花香)、肉豆蔻酸甲酯(焦香风味)、油酸乙酯(奶油香味)、 γ -雪松烯(松木香)等为低温发酵后期的协调呈香物质。亚油酸乙酯(花果香)、癸酸乙酯(椰子香)、水杨酸甲酯(甜香、薄荷香)、棕榈酸乙酯(奶

油香)、4-乙基苯酚(烟熏香)等为常温发酵辣椒酱主要呈香物质。常温发酵条件下, 其风味物质的合成速度与增量远优于低温发酵, 为盐胚辣椒增加了较强的风味, 为盐胚辣椒的风味强化提供了新的思路, 为今后二次发酵辣椒产品开发生产提供了理论支撑。然而, 本研究只探究了两个发酵温度(8°C和 28°C)下二次发酵辣椒酱品质, 其他发酵温度对二次发酵辣椒酱品质影响尚不清楚。此外, 发酵温度对二次发酵辣椒酱发酵进程的影响以及机制尚需进一步研究。

参考文献

- [1] HERNÁNDEZ-PÉREZ T, GÓMEZ-GARCÍA MDR, VALVERDE ME, *et al.* *Capsicum annuum* (hot pepper): An ancient Latin-American crop with outstanding bioactive compounds and nutraceutical potential. A review [J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2020, 19(6): 2972–2993.
 - [2] MANDAL SK, RATH SK, LOGESH R, *et al.* *Capsicum annuum* L. and its bioactive constituents: A critical review of a traditional culinary spice in terms of its modern pharmacological potentials with toxicological issues [J]. *Phytother Res*, 2023, 37(3): 965–1002.
 - [3] TIAN SL, KHAN A, ZHENG WN, *et al.* Effects of chlorella extracts on growth of *Capsicum annuum* L. seedlings [J]. *Sci Rep*, 2022, 12(1): 15455.
 - [4] 吴昕怡, 田浩, 牛之瑞, 等. 基于熵权的 TOPSIS 和聚类分析评价方法的发酵辣椒品种适用性研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(22): 7314–7322.
- WU XY, TIAN H, NIU ZR, *et al.* Study on applicability of fermented

- pepper varieties based on entropy weight TOPSIS and cluster analysis [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(22): 7314–7322.
- [5] ZHOU Y, GONG W, XU C, *et al.* Probiotic assessment and antioxidant characterization of *Lactobacillus plantarum* GXL94 isolated from fermented chili [J]. *Front Microbiol*, 2022, 13: 997940.
- [6] 甘增鹏, 蒋立文, 吴章华, 等. 剁辣椒加工的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(13): 4278–4283.
- GAN ZP, JIANG LW, WU ZH, *et al.* Research progress on the chopped chilli processing [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(13): 4278–4283.
- [7] 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 XY, SUN XJ, *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 Sci*, 2018, 39(4): 199–205.
- [8] 文新昱. 红剁椒降盐保坏方法及其效果研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2015.
- WEN XY. Study on method and effect of decreasing salt of pickled chill [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2015.
- [9] 唐鑫, 夏延斌, 吴灿, 等. 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.
- TANG X, XIA YB, WU C, *et al.* Effect of yeast fermentation on volatile components in hot pepper sauce by HS-SPME-GC-MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2013, 29(6): 1420–1423.
- [10] 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.
- ZHONG YQ, XIA YB. SPME-GC-MS analysis of flavor components in hot pepper sauce of various fermentation ways [J]. *Food Sci Technol*, 2012, 37(8): 271–275.
- [11] 蒋立文, 石聪, 覃业优, 等. 高盐辣椒坏的品质研究[J]. *食品与生物技术学报*, 2020, 39(7): 91–98.
- JIANG LW, SHI C, QIN YY, *et al.* Quality of high-salt chilies [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2020, 39(7): 91–98.
- [12] 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 YY, JIANG LW, *et al.* Analysis of flavor substances in pickled peppers (*Capsicum annum* L. cv. Yanhong) with different salt contents [J]. *Food Sci*, 2021, 42(24): 175–182.
- [13] 江雪梅, 王锋, 周书栋, 等. 不同辣椒品种对发酵剁辣椒品质及风味的影响[J]. *中国调味品*, 2023, 48(4): 1–6, 19.
- JIANG XM, WANG F, ZHOU SD, *et al.* Effects of different chili varieties on the quality and flavor of fermented minced chili [J]. *China Cond*, 2023, 48(4): 1–6, 19.
- [14] 肖何, 王蓉蓉, 陈梦娟, 等. 湖南不同地区农家剁辣椒风味成分比较分析[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(22): 310–318.
- XIAO H, WANG RR, CHEN MJ, *et al.* Comparison and analysis of the flavor components of chopped peppers from farmhouses in different regions of Hunan [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(22): 310–318.
- [15] 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 LW, *et al.* Comparison of flavor substances in fermented salted pepper juice and dry pepper mixed system by different strains [J]. *China Brew*, 2021, 40(1): 111–117.
- [16] 史婷, 高甜甜, 刘伟, 等. 不同发酵剂对剁辣椒品质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(15): 144–153.
- SHI T, GAO TT, LIU W, *et al.* Effect of different starters on quality of chopped pepper [J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 48(15): 144–153.
- [17] SHARMA A, GAUTAM S, JADHAV SS. Spice extracts as dose-modifying factors in radiation inactivation of bacteria [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(4): 1340–1344.
- [18] 胡博涵, 吴晖, 赖富饶, 等. 农家风味剁辣椒发酵工艺的优化[J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)*, 2014, 40(1): 108–112.
- HU BH, WU H, LAI FR, *et al.* Optimization of fermentation technology on chopped chili with rustic flavor [J]. *J Hunan Agric Univ (Nat Sci Ed)*, 2014, 40(1): 108–112.
- [19] 钟敏, 宁正祥. 辣椒自然乳酸发酵中的变化及影响发酵质量的几个因素[J]. *广州食品工业科技*, 2000, 16(3): 1–3, 35.
- ZHONG M, NING ZX. Changes in natural lactic acid fermentation of pepper and several factors affecting fermentation quality [J]. *Guangzhou Food Sci Technol*, 2000, 16(3): 1–3, 35.
- [20] 边昊, 雷镇欧. 不同发酵温度模式对辣椒酱品质影响研究[J]. *中国调味品*, 2019, 44(5): 119–123.
- BIAN H, LEI ZOU. Effect of different fermentation temperature modes on the quality of chili sauce [J]. *China Cond*, 2019, 44(5): 119–123.
- [21] 赵志平, 康馨榭, 陈泓帆, 等. 发酵温度对低温发酵大头菜品质的影响[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(24): 15–19.
- ZHAO ZP, KANG XY, CHEN HF, *et al.* Effect of temperature on the quality of low-temperature fermented mustard roots [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(24): 15–19.
- [22] 罗凤莲. 湖南剁椒腌制过程中风味及品质变化规律研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2014.
- LUO FL. Flavor and quality change of chopped chill in Huan during pickling [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2014.
- [23] 何旭峰, 易良键, 郑容, 等. 基于HS-SPME-GC-MS对传统剁椒发酵过程中挥发性成分和关键香气物质分析[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(19): 296–303.
- HE XF, YI LJ, ZHENG R, *et al.* Analysis of volatile components and key aroma substances in the fermentation process of traditional chopped pepper based on HS-SPME-GC-MS [J]. *Food Ferment Ind*, 2023, 49(19): 296–303.
- [24] LI P, DU G, CAI W, *et al.* Rapid and nondestructive analysis of pharmaceutical products using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2012, 70: 288–294.
- [25] LI P, ZHANG X, ZHENG Y, *et al.* A novel method for the nondestructive

- classification of different-age *Citri Reticulatae Pericarpium* based on data combination technique [J]. *Food Sci Nutr*, 2020, 9(2): 943–951.
- [26] 吴梓仟, 周劲松, 刘特元, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 分析不同卤制条件下卤制液香气差异[J/OL]. *食品工业科技*: 1–12. [2023-10-20]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020213
WU ZQ, ZHOU JS, LIU TY, *et al.* Analysis of differences in Marinade aroma under different brining conditions based on HS-SPME-GC-MS [J/OL]. *Sci Technol Food Ind*: 1–12. [2023-10-20]. DOI: 10.13386/ j.issn1002-0306. 2023020213
- [27] 周晓, 周劲松, 刘特元, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 分析循环熬制卤水对风味熟制小鱼干风味的影响[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(19): 320–328.
ZHOU X, ZHOU JS, LIU TY, *et al.* Analysis of the effects in the flavor anchovy during circulating boiling brine based on HS-SPME-GC-MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2023, 44(19): 320–328.
- [28] 盛秀丽, 马刘峰, 方志刚, 等. 基于电子鼻和 HS-SPME-GC-MS 技术分析 9 种新疆石榴果实挥发性成分[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(6): 325–334.
SHENG XL, MA LF, FANG ZG, *et al.* Analysis of volatile components of nine *Punicagr canatum* L. cultivars grown in Xinjiang based on electronic nose and HS-SPME-GC-MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2023, 44(6): 325–334.
- [29] PANG X, ZHANG Y, QIU J, *et al.* Coupled multidimensional GC and odor activity value calculation to identify off-odors in thermally processed muskmelon juice [J]. *Food Chem*, 2019, 301: 125307.
- [30] RICE S, KOZIEL JA. The relationship between chemical concentration and odor activity value explains the inconsistency in making a comprehensive surrogate scent training tool representative of illicit drugs [J]. *Forens Sci Int*, 2015, 257: 257–270.
- [31] NIU Y, WANG R, XIAO Z, *et al.* Characterization of volatile compounds of *Rosa roxburghii* Tratt by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, odor activity value, and aroma intensity [J]. *Molecules*, 2021, 26(20): 6202.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



郑训培, 硕士研究生, 主要研究方向为发酵食品研究。

E-mail: 1505389849@qq.com



李 跑, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品分析与化学计量学。

E-mail: lipao@live.cn



刘 洋, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品生物技术。

E-mail: fs.ly@hunau.edu.cn