

# 基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱的糟辣椒挥发性物质非靶标代谢组学分析

陈菊<sup>1</sup>, 孙小静<sup>1</sup>, 黄裕兵<sup>2</sup>, 王雪雅<sup>1</sup>, 李文馨<sup>1</sup>, 何建文<sup>1</sup>, 蓬桂华<sup>1,\*</sup>

(1.贵州省农业科学院辣椒研究所, 贵州 贵阳 550006; 2.贵州省天然产物研究中心, 贵州 贵阳 550014)

**摘要:** 为了探究不同品种辣椒制作的糟辣椒风味特征差异, 选取在贵州地区广泛种植的4个辣椒品种成熟果实制作成糟辣椒, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法检测分析其挥发性物质。结果表明: 黄平线椒(HP)、林卡辣椒(LK)、黔椒8号(Q4)和辣研101(LY)分别含有60、71、55种和65种挥发性物质, 其中HP、LK和Q4含量最高的挥发性物质是乙酸, LY含量最高的挥发性物质是香叶醇, 4种糟辣椒含有24种共有物质。通过相关性分析发现, 糟辣椒中醇类与烷烃类、烯烃类物质, 酯类与酮类物质均呈显著负相关( $P < 0.05$ ), 烯烃类和烷烃类物质呈显著正相关( $P < 0.05$ ); 正交偏最小二乘判别分析表明, 4种糟辣椒组间的差异挥发性物质种类均在10种以上, 其中HP vs Q4和LK vs Q4最主要的差异物质为乙酸-2-苯乙酯, LY vs Q4和LK vs LY最主要的差异物质为乙酸、LK vs HP最主要的差异物质为苯代丙腈。基于糟辣椒9类挥发性物质建立综合品质评价模型, 最终得出4种糟辣椒挥发性风味品质由高到低的顺序: HP > LY > LK > Q4。本研究对了解不同品种辣椒制作的糟辣椒挥发性风味差异具有一定意义, 可为糟辣椒的原料选择等提供一定参考依据。

**关键词:** 糟辣椒; 挥发性物质; 相关性分析; 差异物质; 综合评价

## Non-target Metabolomics Analysis of Volatile Compounds in Fermented Hot Pepper Based on Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CHEN Ju<sup>1</sup>, SUN Xiaojing<sup>1</sup>, HUANG Yubing<sup>2</sup>, WANG Xueya<sup>1</sup>, LI Wenxin<sup>1</sup>, HE Jianwen<sup>1</sup>, PENG Guihua<sup>1,\*</sup>

(1. Chili Pepper Research Institute, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China;

2. Natural Products Research Center of Guizhou Province, Guiyang 550014, China)

**Abstract:** In order to explore the differences in the flavor characteristics of fermented hot pepper prepared from different varieties, the volatile compounds of fermented hot pepper made from four varieties widely planted in Guizhou, Huangping line (HP), Linka (LK), Qian 8 (Q4) and Layan 101 (LY), were analyzed by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that 60, 71, 55 and 65 volatile compounds were detected in HP, LK, Q4 and LY, respectively. Acetic acid was the most abundant volatile component in HP, LK and Q4, while geraniol was the most abundant volatile component in LY. In total, 24 volatile compounds were common to the four fermented hot peppers. Correlation analysis showed significantly negative correlations ( $P < 0.05$ ) between alcohols and alkanes and alkenes, between esters and ketones. Conversely, there was a significantly positive correlation between alkenes and alkanes. Using orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), more than 10 differential volatile compounds were selected among the four varieties, with 2-phenylethyl acetate being the major one in HP vs Q4 and LK vs Q4, acetic acid being the major one in LY vs Q4 and LK vs LY, and phenylacrylonitrile being the major one in LK vs HP. A comprehensive quality evaluation model was established based on nine classes of volatile compounds in fermented peppers, and the decreasing order of volatile flavor quality was HP > LY > LK > Q4. This study could provide a reference for the choice of raw materials for fermented peppers.

**Keywords:** fermented hot pepper; volatile compounds; correlation analysis; differential substances; comprehensive evaluation

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230905-039

中图分类号: TS272.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2024)13-0181-09

收稿日期: 2023-09-05

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2024]一般535); 黔农科院青年科技基金项目(〔2023〕18号);

贵州省科技计划项目(黔科合支撑(2022)重点016号)

第一作者简介: 陈菊(1992—)(ORCID: 0009-0004-7729-0090), 女, 硕士研究生, 研究方向为辣椒及其制品研究开发。

E-mail: juchen0924@163.com

\*通信作者简介: 蓬桂华(1984—)(ORCID: 0009-0000-8514-3294), 男, 副研究员, 学士, 研究方向为辣椒品质分析及加工产品研发。E-mail: 371953804@qq.com

引文格式:

陈菊, 孙小静, 黄裕兵, 等. 基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱的糟辣椒挥发性物质非靶标代谢组学分析[J]. 食品科学, 2024, 45(13): 181-189. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230905-039. <http://www.spkx.net.cn>

CHEN Ju, SUN Xiaojing, HUANG Yubing, et al. Non-target metabolomics analysis of volatile compounds in fermented hot pepper based on headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2024, 45(13): 181-189. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230905-039. <http://www.spkx.net.cn>

糟辣椒是贵州的民族特色发酵调味品, 其风味独特, 深受消费者喜爱, 其以新鲜红椒为主要原料, 辅以姜、蒜剁碎块后添加食盐等辅料并通过微生物发酵一段时间而成<sup>[1]</sup>。糟辣椒发酵过程中涉及的微生物种类繁多, 主要由乳酸菌、芽孢杆菌和酵母组成, 这些微生物不仅能降解大分子物质, 还能产生大量的风味化合物, 如乙酸乙酯、芳樟醇、乙酸等, 而这些化合物赋予糟辣椒酯香味、果味、酸味等风味<sup>[2-6]</sup>。辣椒是制作糟辣椒的主要材料, 不同品种的辣椒由相同工艺制作的糟辣椒品质、风味不同, 目前关于不同品种辣椒制作的糟辣椒风味方面的研究鲜有报道。

顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)是一种集萃取、采样、浓缩和进样于一体的技术, 其富集效果较好、操作简单且高效<sup>[7-8]</sup>。气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)联用法是一种有效的挥发性化合物鉴定和定量方法, 通常与HS-SPME相结合作为提取挥发性有机化合物的有效预处理工艺<sup>[9]</sup>。目前, HS-SPME-GC-MS已广泛应用于大米<sup>[10]</sup>、酒类<sup>[11-12]</sup>、肉类<sup>[13]</sup>、食用菌类<sup>[14]</sup>、烟草<sup>[15]</sup>及其他发酵食品等<sup>[16]</sup>和农产品的品种鉴定和质量分析。如罗小叶等<sup>[17]</sup>利用SPME-GC-MS对多效价复合配方栽培香菇子实体的挥发性风味成分进行测定分析, 同时采用主成分分析(principal component analysis, PCA)和层次聚类分析进行数据分析。王鹤潼等<sup>[7]</sup>利用SPME-GC-MS技术和电子鼻对5种金针菇的挥发性物质进行鉴定并定量分析, 并结合PCA和聚类分析对金针菇品种归类; 王丹等<sup>[18]</sup>利用SPME-GC-MS结合相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)分析了单菌及复配发酵牛乳中挥发性风味物质, 探讨发酵牛乳中关键性风味物质。然而, 利用HS-SPME-GC-MS结合正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)和预测变量重要性投影(variable importance projection, VIP)分析不同品种辣椒的糟辣椒中差异挥发性化合物, 同时结合PCA评价其挥发性风味的研究鲜见报道。

本研究采用HS-SPME-GC-MS分析4种糟辣椒的挥发性物质, 结合OPLS-DA和VIP值探究不同品种辣椒的糟辣椒中的差异挥发性化合物, 并基于挥发性风味物质对4种糟辣椒风味品质进行综合评价, 以期为糟辣椒的原材料选择及后期的加工提供一定参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

供试样品为本课题组采摘黄平线椒(HP)、林卡辣椒(LK)、辣研101(LY)和黔椒8号(Q4)的成熟鲜红辣椒, 挑选无霉变、色泽均一的红辣椒, 经清洗、晾干、去蒂后, 剁碎成(0.6~1) cm×(0.6~1) cm的小块, 添加质量分数10%的食用盐、质量分数2%的姜、质量分数2%的蒜搅拌均匀后装坛密封发酵30 d而成, 每个品种辣椒制作5坛。

2-辛醇(色谱纯, 纯度99.5%) 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。

### 1.2 仪器与设备

50/30  $\mu$ m DVB/CAR/PDMS StableFlex萃取针、7890B型GC仪、5977B型GC仪、DB-Wax(30 m×250  $\mu$ m, 0.25  $\mu$ m)色谱柱 美国安捷伦公司; BSA423S型电子天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品处理

取样本200 mg于20 mL顶空瓶中, 再加入10  $\mu$ L 2-辛醇(内标)。顶空瓶于60  $^{\circ}$ C恒温条件下热平衡15 min后, 进行全自动HS-SPME。

#### 1.3.2 HS-SPME条件

纤维萃取头在250  $^{\circ}$ C老化15 min后, 将其安装在全自动萃取仪上进行HS-SPME: 顶空萃取30 min, 并在250  $^{\circ}$ C解吸4 min, 进行GC-MS分离鉴定。

#### 1.3.3 GC-MS条件

GC条件: DB-Wax色谱柱(30 m×250  $\mu$ m, 0.25  $\mu$ m); 载气为高纯氦气(99.999%), 隔垫吹扫流速为3 mL/min, 分流进样, 进样口温度为250  $^{\circ}$ C, 柱子流速为1 mL/min。升温程序: 起始温度40  $^{\circ}$ C保持4 min, 以5  $^{\circ}$ C/min升至245  $^{\circ}$ C, 保持5 min。

MS条件: 电子电离源; 电离电压-70 eV; 发射电流34.6  $\mu$ A; 离子源温度230  $^{\circ}$ C; 四极杆温度150  $^{\circ}$ C; 传输线温度250  $^{\circ}$ C; 接口温度250  $^{\circ}$ C; 全扫描, 质量扫描范围m/z 20~550, 无溶剂延迟。

#### 1.3.4 谱图分析

将实验数据通过NIST标准谱库进行自动检索和人工解析, 将匹配度大于85%作为物质鉴定依据, 检索鉴

定, 采用内标相对定量法, 得到各挥发性物质生物相对含量, 计算公式如下:

$$C_i = \frac{A_i \times m_B}{B \times m}$$

式中:  $C_i$ 为*i*物质的含量/( $\mu\text{g/g}$ );  $A_i$ 为*i*物质的峰面积;  $B$ 为内标物峰面积;  $m_B$ 为内标物的质量/g;  $m$ 为样品质量/g。

1.4 数据处理与分析

数据采用Excel 2013软件进行整理, 每个样品平行测定5次, 结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。采用Origin 2021、TBtools软件绘图; 采用SIMCA 14.1软件进行OPLS-DA, 计算VIP值, 并结合SPSS 24.0软件进行单因素方差分析, 以 $P < 0.05$ 、VIP $\geq 1$ 为条件筛选差异挥发性成分。

2 结果与分析

2.1 不同糟辣椒挥发性风味物质含量及种类分析

通过HS-SPME-GC-MS对由4种不同辣椒制作的糟辣椒挥发性风味物质进行测定, 其总离子流色谱图见图1。

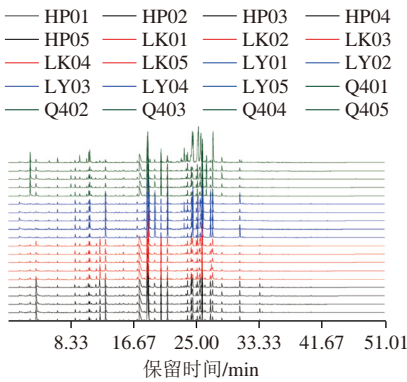


图1 4种糟辣椒的GC-MS总离子流色谱图  
Fig. 1 GC-MS total ion current chromatograms of four fermented hot peppers

对测定结果分析发现, 4种糟辣椒中含量 $\geq 1 \mu\text{g/kg}$ 的挥发性物质总共有100种, 包括醇类17种、酯类15种、酸类3种、醛类8种、烷烃类11种、烯烃类21种、酮类9种、芳香类5种和其他类11种(表1), 其中HP、LK和Q4含量最高的挥发性物质是乙酸, 分别为5 379.62、7 221.58  $\mu\text{g/kg}$ 和5 155.02  $\mu\text{g/kg}$ 。乙酸在

表1 4种糟辣椒挥发性风味物质含量  
Table 1 Contents of volatile flavor compounds in four fermented hot peppers

| 类别 | 序号 | 挥发性风味物质                         | CAS号       | 含量/( $\mu\text{g/kg}$ )           |                                   |                                    |                                   |
|----|----|---------------------------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
|    |    |                                 |            | HP                                | LK                                | Q4                                 | LY                                |
| 醇类 | 1  | (-)-4-萜品醇                       | 20126-76-5 | —                                 | 9.41 $\pm$ 4.17 <sup>b</sup>      | —                                  | 31.52 $\pm$ 9.87 <sup>a</sup>     |
|    | 2  | (E)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇 | 40716-66-3 | —                                 | 8.26 $\pm$ 2.03 <sup>b</sup>      | 18.43 $\pm$ 3.26 <sup>a</sup>      | 15.50 $\pm$ 4.12 <sup>a</sup>     |
|    | 3  | 1-六醇                            | 111-27-3   | 248.95 $\pm$ 6.01 <sup>b</sup>    | 447.49 $\pm$ 24.90 <sup>a</sup>   | —                                  | —                                 |
|    | 4  | 1-辛醇                            | 111-87-5   | —                                 | —                                 | —                                  | 16.59 $\pm$ 3.96 <sup>a</sup>     |
|    | 5  | 2-庚醇                            | 543-49-7   | 146.57 $\pm$ 3.78 <sup>b</sup>    | 174.74 $\pm$ 9.31 <sup>b</sup>    | 168.44 $\pm$ 23.66 <sup>b</sup>    | 241.94 $\pm$ 34.59 <sup>a</sup>   |
|    | 6  | 2-壬醇                            | 628-99-9   | 5.39 $\pm$ 0.57 <sup>a</sup>      | —                                 | 3.82 $\pm$ 1.08 <sup>a</sup>       | 5.96 $\pm$ 0.78 <sup>a</sup>      |
|    | 7  | 2-烯-1-醇                         | 107-18-6   | —                                 | —                                 | —                                  | 28.86 $\pm$ 0.82 <sup>a</sup>     |
|    | 8  | 桉叶油醇                            | 470-82-6   | 123.21 $\pm$ 8.11 <sup>c</sup>    | 140.02 $\pm$ 36.58 <sup>c</sup>   | 323.40 $\pm$ 37.65 <sup>a</sup>    | 242.91 $\pm$ 40.47 <sup>b</sup>   |
|    | 9  | 苯甲醇                             | 100-51-6   | 212.29 $\pm$ 16.40 <sup>a</sup>   | 108.46 $\pm$ 12.02 <sup>c</sup>   | 162.75 $\pm$ 17.36 <sup>b</sup>    | —                                 |
|    | 10 | L-苯乙酰甲醇                         | 53439-91-1 | 912.63 $\pm$ 114.32 <sup>a</sup>  | 323.51 $\pm$ 25.19 <sup>b</sup>   | 1 127.64 $\pm$ 107.09 <sup>a</sup> | 114.90 $\pm$ 32.47 <sup>b</sup>   |
|    | 11 | 芳樟醇                             | 78-70-6    | 1 247.42 $\pm$ 69.44 <sup>a</sup> | 976.18 $\pm$ 76.82 <sup>ab</sup>  | 838.52 $\pm$ 26.67 <sup>b</sup>    | 455.91 $\pm$ 31.88 <sup>c</sup>   |
|    | 12 | 甲基乙醇                            | 74-93-1    | 7.97 $\pm$ 0.44 <sup>ab</sup>     | 5.84 $\pm$ 0.69 <sup>b</sup>      | —                                  | 9.51 $\pm$ 1.27 <sup>a</sup>      |
|    | 13 | 香叶醇                             | 106-24-1   | 1 082.23 $\pm$ 48.46 <sup>a</sup> | 1 112.94 $\pm$ 58.41 <sup>a</sup> | 1 158.80 $\pm$ 49.44 <sup>a</sup>  | 1 976.38 $\pm$ 93.48 <sup>a</sup> |
|    | 14 | 松油醇                             | 98-55-5    | —                                 | 269.99 $\pm$ 35.33 <sup>a</sup>   | 321.85 $\pm$ 29.92 <sup>a</sup>    | 356.61 $\pm$ 38.12 <sup>a</sup>   |
|    | 15 | (Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇         | 106-25-2   | —                                 | —                                 | 59.91 $\pm$ 10.83 <sup>b</sup>     | 113.49 $\pm$ 8.44 <sup>a</sup>    |
|    | 16 | 乙醇                              | 64-17-5    | 249.73 $\pm$ 14.60 <sup>c</sup>   | 996.26 $\pm$ 96.07 <sup>b</sup>   | 1 397.55 $\pm$ 89.17 <sup>a</sup>  | 308.52 $\pm$ 26.63 <sup>c</sup>   |
|    | 17 | 异戊醇                             | 123-51-3   | 172.29 $\pm$ 21.95 <sup>b</sup>   | 66.17 $\pm$ 9.86 <sup>c</sup>     | 285.51 $\pm$ 37.21 <sup>a</sup>    | —                                 |
| 酯类 | 1  | (S)(-)-乳酸乙酯                     | 0-00-0     | 184.70 $\pm$ 4.00 <sup>a</sup>    | 156.35 $\pm$ 3.45 <sup>b</sup>    | —                                  | —                                 |
|    | 2  | 2-甲基丁基乙酸酯                       | 137-32-6   | 74.61 $\pm$ 6.33 <sup>a</sup>     | —                                 | —                                  | —                                 |
|    | 3  | 4-甲基戊基-2-甲基丁酸酯                  | 35852-40-5 | 148.57 $\pm$ 36.20 <sup>a</sup>   | 34.43 $\pm$ 13.66 <sup>b</sup>    | 52.03 $\pm$ 6.00 <sup>b</sup>      | —                                 |
|    | 4  | 4-甲基戊基-4-甲基戊酸酯                  | 35852-42-7 | 44.64 $\pm$ 3.39 <sup>a</sup>     | 12.12 $\pm$ 2.11 <sup>b</sup>     | —                                  | —                                 |
|    | 5  | 苯甲酸-2-羟基乙酯                      | 118-61-6   | —                                 | —                                 | 49.48 $\pm$ 5.71 <sup>a</sup>      | 44.53 $\pm$ 2.53 <sup>a</sup>     |
|    | 6  | 十六烷酸甲酯                          | 112-39-0   | —                                 | 11.87 $\pm$ 2.54 <sup>a</sup>     | —                                  | —                                 |
|    | 7  | 十六烷酸乙酯                          | 628-97-7   | 55.13 $\pm$ 11.39 <sup>a</sup>    | 21.11 $\pm$ 4.96 <sup>b</sup>     | 29.97 $\pm$ 5.43 <sup>b</sup>      | —                                 |
|    | 8  | 水杨酸甲酯                           | 119-36-8   | 143.87 $\pm$ 35.75 <sup>a</sup>   | 144.29 $\pm$ 30.71 <sup>a</sup>   | 37.72 $\pm$ 8.42 <sup>b</sup>      | —                                 |
|    | 9  | 乙酸-2-苯乙酯                        | 103-45-7   | —                                 | 38.63 $\pm$ 3.92 <sup>b</sup>     | 1 995.22 $\pm$ 45.99 <sup>a</sup>  | —                                 |
|    | 10 | 乙酸-2-壬酯                         | 14936-66-4 | —                                 | —                                 | —                                  | 24.89 $\pm$ 3.00 <sup>a</sup>     |
|    | 11 | 乙酸己酯                            | 142-92-7   | —                                 | 33.48 $\pm$ 2.52 <sup>b</sup>     | 77.88 $\pm$ 2.68 <sup>a</sup>      | —                                 |

续表1

| 类别  | 序号 | 挥发性风味物质                                          | CAS号        | 含量/( $\mu\text{g/kg}$ )            |                                    |                                    |                                    |
|-----|----|--------------------------------------------------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|     |    |                                                  |             | HP                                 | LK                                 | Q4                                 | LY                                 |
|     | 12 | 乙酸甲酯                                             | 79-20-9     | 5.96 $\pm$ 0.50 <sup>e</sup>       | 65.41 $\pm$ 12.22 <sup>b</sup>     | 236.96 $\pm$ 13.39 <sup>a</sup>    | —                                  |
|     | 13 | 乙酸乙酯                                             | 141-78-6    | 600.13 $\pm$ 36.23 <sup>b</sup>    | 331.19 $\pm$ 25.24 <sup>b</sup>    | 1 248.38 $\pm$ 86.74 <sup>a</sup>  | —                                  |
|     | 14 | 乙酸异冰片酯                                           | 125-12-2    | 52.43 $\pm$ 12.86 <sup>a</sup>     | —                                  | —                                  | 91.43 $\pm$ 24.39 <sup>a</sup>     |
|     | 15 | 乙酸异戊酯                                            | 123-92-2    | —                                  | 11.87 $\pm$ 0.79 <sup>b</sup>      | 414.07 $\pm$ 25.26 <sup>a</sup>    | —                                  |
|     | 1  | (E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸                             | 459-80-3    | —                                  | 78.36 $\pm$ 22.82 <sup>a</sup>     | —                                  | —                                  |
| 酸类  | 2  | 4-羟基丁酸                                           | 591-81-1    | 21.20 $\pm$ 0.63 <sup>a</sup>      | 24.42 $\pm$ 1.62 <sup>a</sup>      | 22.69 $\pm$ 1.29 <sup>a</sup>      | —                                  |
|     | 3  | 乙酸                                               | 64-19-7     | 5 379.62 $\pm$ 139.33 <sup>b</sup> | 7 221.58 $\pm$ 126.81 <sup>a</sup> | 5 155.02 $\pm$ 152.95 <sup>b</sup> | —                                  |
| 醛类  | 1  | 2-丙烯醛                                            | 107-02-8    | 12.74 $\pm$ 2.10 <sup>a</sup>      | —                                  | 11.73 $\pm$ 0.36 <sup>a</sup>      | 18.03 $\pm$ 0.89 <sup>a</sup>      |
|     | 2  | 苯甲醛                                              | 100-52-7    | 478.93 $\pm$ 39.40 <sup>a</sup>    | 153.84 $\pm$ 14.81 <sup>b</sup>    | —                                  | —                                  |
|     | 3  | 苯乙醛                                              | 122-78-1    | 9.87 $\pm$ 0.35 <sup>b</sup>       | 75.41 $\pm$ 5.32 <sup>a</sup>      | —                                  | 47.90 $\pm$ 8.46 <sup>a</sup>      |
|     | 4  | 反-2-庚烯醛                                          | 57266-86-1  | —                                  | —                                  | —                                  | 25.51 $\pm$ 6.52 <sup>a</sup>      |
|     | 5  | 反式-2,4-癸二烯醛                                      | 25152-84-5  | —                                  | —                                  | —                                  | 71.57 $\pm$ 4.80 <sup>a</sup>      |
|     | 6  | 反式-2-戊烯醛                                         | 1576-87-0   | —                                  | —                                  | —                                  | 114.80 $\pm$ 17.10 <sup>a</sup>    |
|     | 7  | 己醛                                               | 66-25-1     | —                                  | 6.25 $\pm$ 0.41 <sup>b</sup>       | —                                  | 29.50 $\pm$ 6.14 <sup>a</sup>      |
|     | 8  | 乙醛                                               | 75-07-0     | 126.27 $\pm$ 3.27 <sup>a</sup>     | 26.54 $\pm$ 3.41 <sup>c</sup>      | 38.30 $\pm$ 2.45 <sup>b</sup>      | 19.75 $\pm$ 2.10 <sup>c</sup>      |
| 烷烃类 | 1  | 1,7,7-三甲基-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷                     | 508-32-7    | —                                  | 6.55 $\pm$ 0.76 <sup>a</sup>       | —                                  | 7.13 $\pm$ 0.80 <sup>a</sup>       |
|     | 2  | 2,6-二甲基壬烷                                        | 17302-28-2  | —                                  | 18.59 $\pm$ 3.28 <sup>a</sup>      | —                                  | 25.45 $\pm$ 5.14 <sup>a</sup>      |
|     | 3  | 2-甲基-三十二烷                                        | 1560-96-9   | 44.60 $\pm$ 12.04 <sup>ab</sup>    | —                                  | 73.13 $\pm$ 16.18 <sup>a</sup>     | 9.82 $\pm$ 1.26 <sup>b</sup>       |
|     | 4  | 3-甲基丁烷                                           | 590-86-3    | —                                  | 6.15 $\pm$ 0.24 <sup>a</sup>       | —                                  | —                                  |
|     | 5  | 4-甲基-1,2,3-三噻烷                                   | 116664-30-3 | —                                  | —                                  | —                                  | 62.42 $\pm$ 12.28 <sup>a</sup>     |
|     | 6  | 二甲基四甲烷                                           | 1560-95-8   | 54.86 $\pm$ 12.77 <sup>a</sup>     | —                                  | —                                  | —                                  |
|     | 7  | 十六烷                                              | 544-76-3    | 23.48 $\pm$ 5.75 <sup>b</sup>      | 28.15 $\pm$ 6.35 <sup>ab</sup>     | —                                  | 36.57 $\pm$ 10.24 <sup>a</sup>     |
|     | 8  | 癸烷                                               | 124-18-5    | 21.01 $\pm$ 7.85 <sup>a</sup>      | —                                  | —                                  | —                                  |
|     | 9  | 十二烷                                              | 112-40-3    | 132.18 $\pm$ 32.60 <sup>a</sup>    | 74.02 $\pm$ 17.32 <sup>ab</sup>    | 50.97 $\pm$ 14.05 <sup>b</sup>     | 83.86 $\pm$ 20.40 <sup>ab</sup>    |
|     | 10 | 十四烷                                              | 629-59-4    | —                                  | —                                  | —                                  | 44.60 $\pm$ 3.36 <sup>a</sup>      |
|     | 11 | 十一烷                                              | 1120-21-4   | 8.65 $\pm$ 3.08 <sup>a</sup>       | 13.04 $\pm$ 4.73 <sup>a</sup>      | 11.54 $\pm$ 3.34 <sup>a</sup>      | 14.94 $\pm$ 4.98 <sup>a</sup>      |
| 烯烃类 | 1  | (1R,5R)-2-甲基-5-((R)-6-甲基庚-5-烯-2-基)双环[3.1.0]己-2-烯 | 58319-06-5  | —                                  | 29.74 $\pm$ 5.94 <sup>a</sup>      | 24.68 $\pm$ 5.13 <sup>b</sup>      | 34.14 $\pm$ 3.10 <sup>a</sup>      |
|     | 2  | (E)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯                            | 19945-61-0  | —                                  | 9.92 $\pm$ 0.78 <sup>b</sup>       | 29.91 $\pm$ 3.19 <sup>a</sup>      | 11.22 $\pm$ 1.13 <sup>ab</sup>     |
|     | 3  | 1-甲基-4-(6-甲基庚-5-烯-2-基)-1,4-环己二烯                  | 72345-84-7  | —                                  | —                                  | —                                  | 26.91 $\pm$ 7.98 <sup>a</sup>      |
|     | 4  | 1-甲基-4-(6-二甲基-5-烯-2-基)-1,3-环己二烯                  | 451-55-8    | —                                  | —                                  | —                                  | 84.86 $\pm$ 6.49 <sup>a</sup>      |
|     | 5  | 1-甲基-4-1-甲基乙基乙烯-环己烯                              | 586-62-9    | 45.23 $\pm$ 10.10 <sup>a</sup>     | 37.77 $\pm$ 10.61 <sup>a</sup>     | —                                  | 27.17 $\pm$ 4.33 <sup>a</sup>      |
|     | 6  | 2-甲基-5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-1,3-环己二烯                  | 495-60-3    | 1 562.49 $\pm$ 101.45 <sup>a</sup> | 1 018.18 $\pm$ 114.98 <sup>b</sup> | —                                  | 1 478.48 $\pm$ 116.42 <sup>a</sup> |
|     | 7  | 3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基-[S-(R*,S*)]-环己烯          | 20307-83-9  | 103.96 $\pm$ 24.76 <sup>c</sup>    | 100.46 $\pm$ 21.76 <sup>c</sup>    | 167.31 $\pm$ 35.54 <sup>a</sup>    | 257.47 $\pm$ 27.57 <sup>a</sup>    |
|     | 8  | D-柠檬烯                                            | 5989-27-5   | 161.62 $\pm$ 14.28 <sup>a</sup>    | 180.15 $\pm$ 18.67 <sup>a</sup>    | 256.15 $\pm$ 44.88 <sup>a</sup>    | 211.46 $\pm$ 22.94 <sup>a</sup>    |
|     | 9  | Z-3,7-二甲基-2,6-辛二烯                                | 106-26-3    | —                                  | —                                  | 67.92 $\pm$ 12.32 <sup>b</sup>     | 133.35 $\pm$ 17.17 <sup>a</sup>    |
|     | 10 | $\beta$ -榄香烯                                     | 515-13-9    | 19.44 $\pm$ 2.17 <sup>a</sup>      | —                                  | —                                  | —                                  |
|     | 11 | 丙烯                                               | 115-07-1    | 565.37 $\pm$ 48.96 <sup>b</sup>    | 481.58 $\pm$ 54.26 <sup>b</sup>    | 746.67 $\pm$ 74.83 <sup>b</sup>    | 1 231.26 $\pm$ 96.12 <sup>a</sup>  |
|     | 12 | 二氢莰蒲烯                                            | 21391-99-1  | —                                  | 2.18 $\pm$ 0.78 <sup>b</sup>       | —                                  | 3.09 $\pm$ 0.56 <sup>c</sup>       |
|     | 13 | 反式-2-辛烯                                          | 3779-61-1   | 404.99 $\pm$ 40.03 <sup>a</sup>    | 418.01 $\pm$ 26.32 <sup>a</sup>    | 88.89 $\pm$ 7.91 <sup>b</sup>      | —                                  |
|     | 14 | 红没药烯                                             | 495-61-4    | 302.19 $\pm$ 30.21 <sup>a</sup>    | —                                  | 276.43 $\pm$ 24.93 <sup>a</sup>    | —                                  |
|     | 15 | 金合欢烯                                             | 502-61-4    | 160.60 $\pm$ 15.32 <sup>a</sup>    | 195.25 $\pm$ 13.34 <sup>a</sup>    | 156.33 $\pm$ 3.77 <sup>a</sup>     | 209.51 $\pm$ 12.35 <sup>a</sup>    |
|     | 16 | 茨烯                                               | 79-92-5     | 249.13 $\pm$ 21.05 <sup>a</sup>    | 215.97 $\pm$ 16.15 <sup>a</sup>    | 297.87 $\pm$ 24.29 <sup>a</sup>    | 299.99 $\pm$ 21.20 <sup>a</sup>    |
|     | 17 | 罗勒烯                                              | 13877-91-3  | 878.20 $\pm$ 35.71 <sup>a</sup>    | 753.62 $\pm$ 21.38 <sup>a</sup>    | —                                  | —                                  |
|     | 18 | 水芹烯                                              | 99-83-2     | 979.42 $\pm$ 84.73 <sup>ab</sup>   | 868.68 $\pm$ 67.14 <sup>b</sup>    | 1 378.93 $\pm$ 116.12 <sup>a</sup> | 1 129.05 $\pm$ 64.30 <sup>a</sup>  |
|     | 19 | 蒎烯                                               | 80-56-8     | —                                  | —                                  | —                                  | 205.40 $\pm$ 20.04 <sup>a</sup>    |
|     | 20 | 蒎品烯                                              | 99-85-4     | —                                  | —                                  | 11.00 $\pm$ 2.11 <sup>a</sup>      | 7.66 $\pm$ 0.85 <sup>a</sup>       |
|     | 21 | 月桂烯                                              | 123-35-3    | 371.28 $\pm$ 34.82 <sup>b</sup>    | 430.64 $\pm$ 31.57 <sup>b</sup>    | 825.60 $\pm$ 67.36 <sup>a</sup>    | 563.59 $\pm$ 41.20 <sup>ab</sup>   |
| 酮类  | 1  | 1-戊烯-3-酮                                         | 1629-58-9   | —                                  | —                                  | —                                  | 285.33 $\pm$ 21.35 <sup>a</sup>    |
|     | 2  | 3-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮            | 14901-07-6  | 87.93 $\pm$ 6.52 <sup>a</sup>      | 24.92 $\pm$ 3.77 <sup>bc</sup>     | 62.13 $\pm$ 3.52 <sup>ab</sup>     | 2.90 $\pm$ 0.55 <sup>c</sup>       |
|     | 3  | 甲基庚烯酮                                            | 110-93-0    | 12.14 $\pm$ 0.70 <sup>bc</sup>     | 9.39 $\pm$ 0.97 <sup>c</sup>       | 16.60 $\pm$ 2.90 <sup>b</sup>      | 31.35 $\pm$ 1.91 <sup>a</sup>      |
|     | 4  | 1-羟基-2-丙酮                                        | 116-09-6    | —                                  | 7.51 $\pm$ 0.62 <sup>a</sup>       | —                                  | —                                  |
|     | 5  | 2-十一酮                                            | 112-12-9    | 38.46 $\pm$ 3.85 <sup>b</sup>      | 42.60 $\pm$ 2.78 <sup>b</sup>      | —                                  | 106.96 $\pm$ 9.32 <sup>a</sup>     |
|     | 6  | 3-羟基-2-丁酮                                        | 513-86-0    | —                                  | 139.09 $\pm$ 10.21 <sup>a</sup>    | —                                  | —                                  |
|     | 7  | 丙酮                                               | 67-64-1     | 12.48 $\pm$ 1.64 <sup>b</sup>      | 15.67 $\pm$ 1.67 <sup>a</sup>      | 9.43 $\pm$ 0.32 <sup>c</sup>       | —                                  |
|     | 8  | 二丁酮                                              | 78-93-3     | 4.94 $\pm$ 0.21 <sup>a</sup>       | —                                  | —                                  | —                                  |
|     | 9  | 二异丁基酮                                            | 110-43-0    | —                                  | 20.65 $\pm$ 1.65 <sup>b</sup>      | 21.13 $\pm$ 2.12 <sup>b</sup>      | 49.98 $\pm$ 3.69 <sup>a</sup>      |



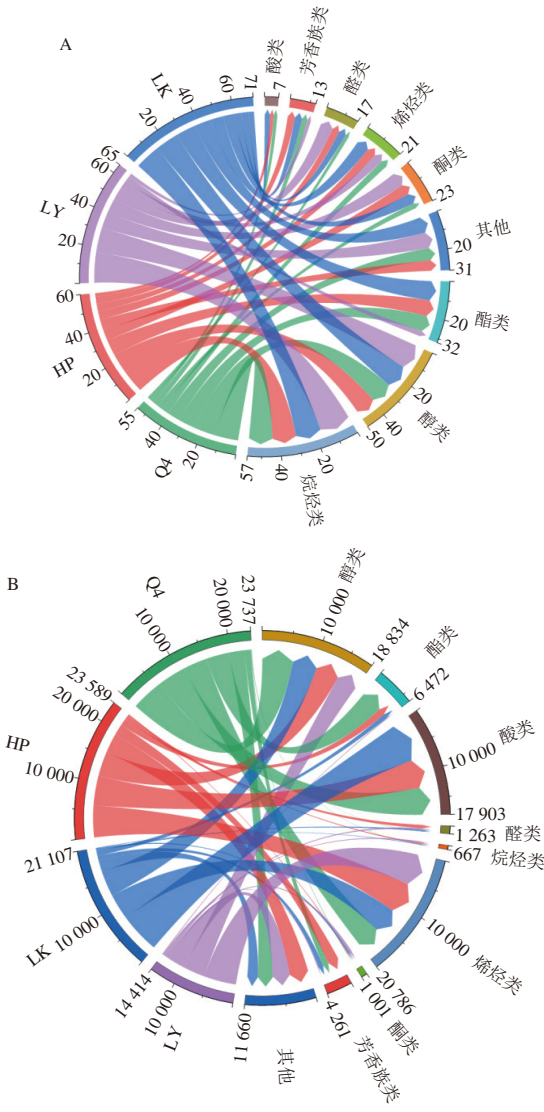
续表1

| 类别   | 序号 | 挥发性风味物质                               | CAS号       | 含量/( $\mu\text{g/kg}$ ) |                         |                          |                          |
|------|----|---------------------------------------|------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
|      |    |                                       |            | HP                      | LK                      | Q4                       | LY                       |
| 芳香烃类 | 1  | 2-甲氧基-4-乙基苯酚                          | 7786-61-0  | $108.03 \pm 9.36^a$     | $28.27 \pm 1.26^b$      | —                        | $100.71 \pm 8.92$        |
|      | 2  | 4-乙基苯酚                                | 123-07-9   | $984.21 \pm 25.63^a$    | $257.01 \pm 36.47^b$    | —                        | —                        |
|      | 3  | 丁香酚                                   | 97-53-0    | $0.87 \pm 0.12^b$       | $0.98 \pm 0.06^b$       | $2.87 \pm 0.98^b$        | $6.18 \pm 0.66^a$        |
|      | 4  | 2,4-二甲基呋喃                             | 3710-43-8  | —                       | —                       | $12.65 \pm 1.95^a$       | —                        |
|      | 5  | 1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯               | 644-30-4   | $856.63 \pm 32.61^b$    | $568.25 \pm 25.48^c$    | $1\,097.14 \pm 86.49^a$  | —                        |
| 其他   | 1  | 5-羟基-6-甲氧基-8-[(4-氨基-1-甲基丁基)氨基]喹啉三氢溴酸盐 | 53111-25-4 | —                       | $36.88 \pm 2.89^a$      | —                        | —                        |
|      | 2  | 乙酸甘氨酸酯                                | 105-87-3   | $748.35 \pm 45.26^b$    | $748.01 \pm 53.26^b$    | $1\,580.55 \pm 116.23^a$ | $1\,506.79 \pm 123.65^a$ |
|      | 3  | 二氯甲烷                                  | 75-09-2    | —                       | —                       | —                        | $1.68 \pm 0.21^a$        |
|      | 4  | 5-氟基-1-戊烯                             | 5048-19-1  | $352.06 \pm 13.65^a$    | $171.16 \pm 18.34^c$    | $135.47 \pm 12.69^c$     | $262.35 \pm 21.65^b$     |
|      | 5  | 二甲基丙烯腈                                | 4786-24-7  | $74.97 \pm 5.34^a$      | $35.81 \pm 2.68^a$      | $35.12 \pm 2.96^a$       | $65.06 \pm 1.62^a$       |
|      | 6  | 苯代丙腈                                  | 645-59-0   | $2\,007.69 \pm 56.32^a$ | $559.42 \pm 23.60^b$    | $625.99 \pm 23.56^b$     | $879.85 \pm 26.31^b$     |
|      | 7  | 苯乙酰胺                                  | 103-81-1   | —                       | $14.40 \pm 1.27^b$      | —                        | $51.23 \pm 5.21^a$       |
|      | 8  | 二氧化碳                                  | 124-38-9   | $366.11 \pm 24.78^{ab}$ | $320.66 \pm 25.14^{bc}$ | $395.71 \pm 19.25^a$     | $297.34 \pm 14.56^c$     |
|      | 9  | 乙腈                                    | 75-05-8    | —                       | $88.45 \pm 12.64^a$     | $108.61 \pm 8.64^a$      | $78.34 \pm 2.35^a$       |
|      | 10 | 2-甲氧基-3-(2-甲基丙基)-吡嗪                   | 24683-00-9 | —                       | $42.66 \pm 2.35^a$      | —                        | $28.24 \pm 1.28^b$       |
|      | 11 | 呋喃                                    | 120-72-9   | $36.82 \pm 2.94^a$      | —                       | $5.48 \pm 0.52^b$        | —                        |

注：—未检测出或者含量 $<1\,\mu\text{g/kg}$ 。同行不字母表示差异显著 ( $P<0.05$ )。

HP、LK和Q4中的相对含量分别为22.8%、34.2%和21.7%，其在水中的阈值较低 ( $0.000\,33\,\mu\text{g/kg}$ )<sup>[19]</sup>，挥发性强，呈醋酸味，对样品整体风味有重要贡献。LY中含量最高的物质是香叶醇 ( $1\,976.38\,\mu\text{g/kg}$ )，其在水中的阈值为 $40\,\mu\text{g/kg}$ <sup>[20]</sup>，呈花香、似玫瑰香<sup>[21-23]</sup>、柠檬香<sup>[24]</sup>等。

对不同糟辣椒的醇类、酯类、酸类等挥发性物质的种类和含量进行分析，发现HP、LK、Q4和LY分别含有60、71、55种和65种挥发性风味物质（图2A），其挥发性物质的总含量分别为23 589、21 107、23 737  $\mu\text{g/kg}$ 和14 414  $\mu\text{g/kg}$ （图2B）。由图2可知，HP、LK、Q4和LY中挥发性物质含量最高的物质种类分别是烯炔类（5 890  $\mu\text{g/kg}$ ，13种）、酸类（7 324  $\mu\text{g/kg}$ ，3种）、醇类（5 868  $\mu\text{g/kg}$ ，12种）和烯炔类（5 913  $\mu\text{g/kg}$ ，17种），分别占整体挥发性物质含量的24.6%、34.5%、24.7%、41.0%。这表明不同辣椒原料制作的糟辣椒挥发性物质存在差异，影响糟辣椒的整体风味，所以研究这些物质间的关系可为糟辣椒风味调控提供重要指导作用。由图2C可知，醇类与烷烃类、烯炔类物质呈显著负相关 ( $P<0.05$ )，酯类与酮类物质也呈显著负相关 ( $P<0.05$ )，烯炔类和烷烃类物质呈显著正相关 ( $P<0.05$ )，由此可见，糟辣椒各大类挥发性风味物质间存在一定的相互作用关系。



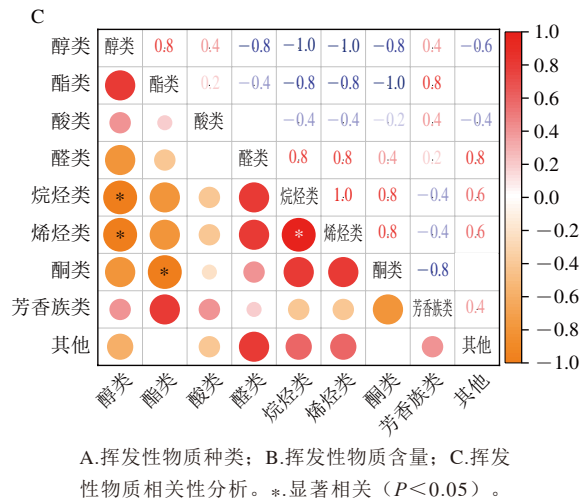
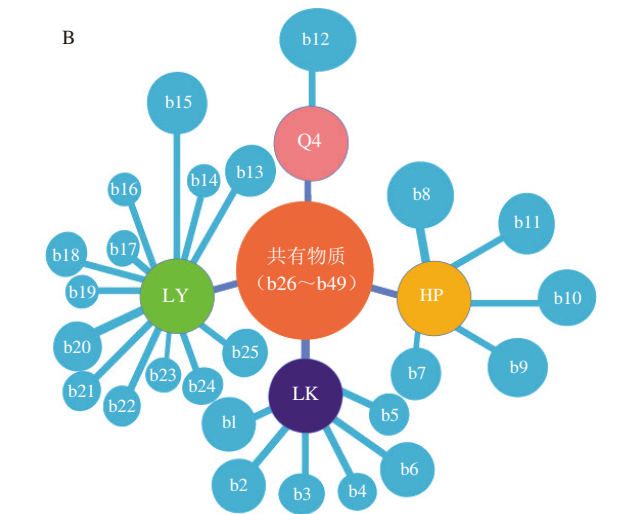
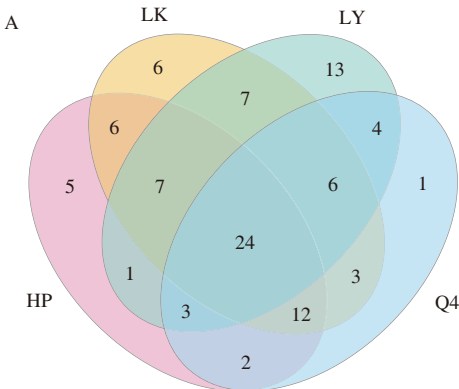


图2 4种糟辣椒挥发性物质CIRCOS图及各大类物质相关性分析

Fig. 2 CIRCOS diagrams and correlation analysis of volatile compounds in four fermented hot peppers

2.2 4种糟辣椒特有和共有挥发性风味物质分析

不同的品种糟辣椒有其特有物质和共性物质。4种糟辣椒共同含有的物质有24种(图3A),包括酯类1种、烯炔类8种、烷烃类2种、芳香族类1种、醛类1种、醇类6种、酮类2种和其他类3种,如香叶醇、2-庚醇、芳樟醇、苧烯、乙醛、金合欢烯、月桂烯、3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基-[S-(R\*,S\*)]-环己烯、3-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮、桉叶油醇、乙醇等(图3B)。其中醇类物质多以青果、花香等香气为主<sup>[25]</sup>;酮类物质赋予糟辣椒花香味<sup>[26-27]</sup>;酯类赋予其酯香味<sup>[28]</sup>;醛类化合物气味浓烈,低、中、高碳位数的醛类分别具有刺激性气味、油脂味和柑橘皮香味<sup>[7]</sup>。由图3可知,HP有5种特有物质,包括二丁酮、2-甲基丁基乙酸酯、 $\beta$ -榄香烯等,其中2-甲基丁基乙酸酯阈值为0.008 mg/kg,具有苹果香、梨香<sup>[29]</sup>, $\beta$ -榄香烯具有甜香味<sup>[30]</sup>;LK含6种特有物质,包括1-羟基-2-丙酮、十六烷酸甲酯、3-甲基丁烷、(E)-3,7-二甲基-2,6-二烯酸、3-羟基-2-丁酮等;Q4的独有物质有1种(2,4-二甲基呋喃),LY的特有物质则有13种,包括2-烯-1-醇、1-戊烯-3-酮、反-2-庚烯醛等。



A.Venn图; B.特有物质和共有物质具体种类。b1~b49.分别为1-羟基-2-丙酮、5-羟基-6-甲氧基-8-[(4-氨基-1-甲基丁基)氨基]喹啉三氢溴酸盐、十六烷酸甲酯、3-甲基丁烷、(E)-3,7-二甲基-2,6-二烯酸、3-羟基-2-丁酮、 $\beta$ -榄香烯、二甲基四甲烷、2-甲基丁基乙酸酯、二丁酮、癸烷、2,4-二甲基呋喃、反式-2,4-癸二烯醛、1-辛醇、反式-2,4-癸二烯醛、反-2-庚烯醛、4-甲基-1,2,3-三噻烷、2-烯-1-醇、1-甲基-4-(6-甲基庚-5-烯-2-基)1,3-环己二烯、蒎烯、1-戊烯-3-酮、十四烷、乙酸-2-壬酯、1-甲基-4-(6-甲基庚-5-烯-2-基)1,4-环己二烯、二氯甲烷、乙酸甘氨酸酯、金合欢烯、十二烷、二氧化碳、丁子香酚、乙醛、桉叶油醇、L-苯乙酰胺醇、甲基庚烯酮、3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基-[S-(R\*,S\*)]-环己烯、罗勒烯、月桂烯、苧烯、十一烷、2-庚醇、香叶醇、二甲基丙烯腈、丙烯、苯丙腈、乙醇、3-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮、5-氧基-1-戊烯、芳樟醇、D-柠檬烯。

图3 4种糟辣椒挥发性物质特有物质和共有物质分析

Fig. 3 Analysis of shared and unique volatile compounds across four fermented hot peppers

2.3 4种糟辣椒挥发性差异物质筛选

为了进一步了解挥发性物质是否可区分4种糟辣椒,基于其挥发性物质含量进行了PCA。从图4可以看出,糟辣椒的挥发性风味物质能够对不同品种的糟辣椒进行明显区分,由此可见,不同品种辣椒对糟辣椒挥发性风味有较大影响,其中LY与其他3种糟辣椒存在明显差异。

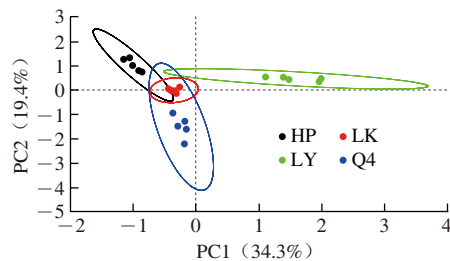
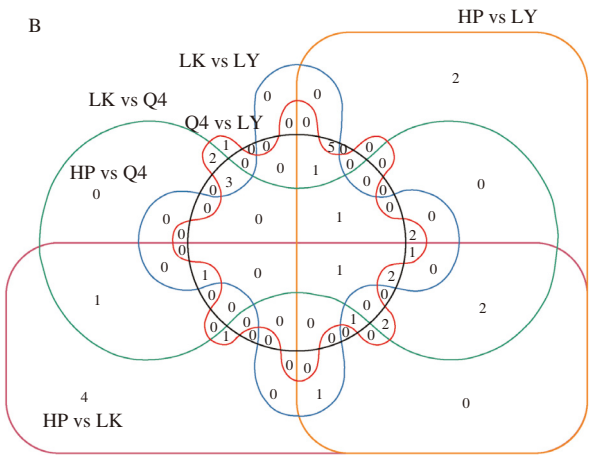
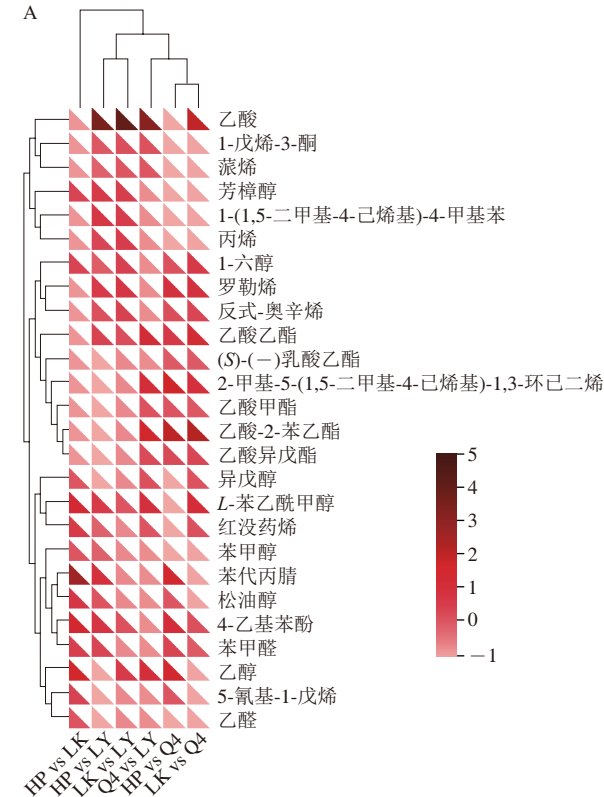


图4 4种糟辣椒挥发性物质的PCA

Fig. 4 PCA plot of volatile compounds in four fermented hot peppers

为了进一步分析4种糟辣椒间的挥发性差异物质，基于OPLS-DA的VIP值对其进行分析，满足VIP>1且 $P<0.05$ 条件的变量被认为是导致组间差异的变量，VIP值越高，表明该香气物质在糟辣椒样品类型判别和差异分析中越重要。本研究以VIP>1.3且 $P<0.05$ 为筛选标准，在各样品间进行差异代谢物分析。如图5A所示，HP与LY的差异性物质种类最多，有17种，这可能是导致HP与LY差异明显的原因，该结果与PCA结果一致。其中HP与LY的差异性物质中乙酸的VIP值最大（5.32），其次是苯代丙腈（2.31），表明这两种物质可能是主要导致HP与LY差异的物质。HP vs Q4、LY vs Q4、LK vs HP、LK vs LY、LK vs Q4的差异挥发性物质分别有15、12、13、13、15种，其中HP vs Q4和LK vs Q4最主要的差异物质为乙酸-2-苯乙酯，该物质是具有水果香味的酯类化合物<sup>[31]</sup>。LY vs Q4和LK vs LY最主要的差异物质为乙酸，LK vs HP最主要的差异物质为苯代丙腈，该物质具有辛辣味，其感觉阈值为0.015 mg/kg<sup>[32]</sup>。从图5B可看出样品间未有共同的差异物质，HP vs LK组含有1种（乙醛）其他组未有的差异物质。



A. VIP值热图; B. Venn图。

图5 4种糟辣椒相互之间差异代谢物分析  
Fig. 5 Analysis of differential metabolites among four fermented hot peppers

2.4 不同品种糟辣椒的挥发性风味评价

基于醇类、酸类、醛类、酯类等9大类挥发性风味物质，对4种糟辣椒样品进行PCA，选取特征值大于1的成分作为PC<sup>[33-34]</sup>，4种糟辣椒的特征值及方差贡献率见表2。3个PC的累计方差贡献率为100%，说明这3个因子能够代表4种糟辣椒样品挥发性风味物质的全部信息，故选择这3个PC对4种糟辣椒样品的挥发性风味品质进行综合评价。

| 表2 PC的特征值及方差贡献率                                                        |       |         |           |
|------------------------------------------------------------------------|-------|---------|-----------|
| Table 2 Eigenvalues and variance contributions of principal components |       |         |           |
| PC                                                                     | 特征值   | 方差贡献率/% | 累计方差贡献率/% |
| 1                                                                      | 5.289 | 58.767  | 58.767    |
| 2                                                                      | 2.501 | 27.788  | 86.554    |
| 3                                                                      | 1.210 | 13.446  | 100.000   |

PC的影响程度可通过PC载荷矩阵中的变量表达<sup>[35-36]</sup>，因此数据经过旋转后，各因子趋于两级分化，更有利于进一步确定各因子的实际含义。结合表2和表3可知，PC1的方差贡献率为58.767%，其主要反映醇类、酯类、酸类、醛类、烷烃类、烯烃类、酮类的信息；PC2的方差贡献率为27.788%，反应芳香族类的信息；PC3方差贡献率为13.446%，主要反映其他类物质的信息。

| 表 3    PC的载荷矩阵                                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |
|------------------------------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| Table 3    Load matrix of principal components |                   |                 |                   |                 |                   |                 |
| 指标                                             | PC1               |                 | PC2               |                 | PC3               |                 |
|                                                | 成分矩阵 ( $A_{1i}$ ) | 载荷 ( $U_{1i}$ ) | 成分矩阵 ( $A_{2i}$ ) | 载荷 ( $U_{2i}$ ) | 成分矩阵 ( $A_{3i}$ ) | 载荷 ( $U_{3i}$ ) |
| 醇类 ( $X_1$ )                                   | -0.955            | -0.415          | 0.085             | 0.054           | 0.285             | 0.259           |
| 酯类 ( $X_2$ )                                   | -0.858            | -0.373          | 0.194             | 0.123           | 0.476             | 0.433           |
| 酸类 ( $X_3$ )                                   | -0.670            | -0.291          | 0.403             | 0.255           | -0.624            | -0.567          |
| 醛类 ( $X_4$ )                                   | 0.696             | 0.303           | 0.671             | 0.424           | -0.254            | -0.231          |
| 烷烃类 ( $X_5$ )                                  | 0.968             | 0.421           | 0.249             | 0.157           | 0.029             | 0.026           |
| 烯烃类 ( $X_6$ )                                  | 0.972             | 0.423           | 0.219             | 0.138           | 0.088             | 0.080           |
| 酮类 ( $X_7$ )                                   | 0.746             | 0.324           | -0.666            | -0.421          | -0.014            | -0.013          |
| 芳香族类 ( $X_8$ )                                 | -0.193            | -0.084          | 0.975             | 0.617           | -0.114            | -0.104          |
| 其他 ( $X_9$ )                                   | 0.483             | 0.210           | 0.583             | 0.369           | 0.653             | 0.594           |



将各指标数据进行标准化后,对3个PC进行打分,分别用 $Y_1$ 、 $Y_2$ 和 $Y_3$ 表示3个PC得分,其值等于载荷( $U_i$ )与9个变量标准化值( $Z_i$ )乘积的加合,即 $Y_1=U_{11}Z_1+U_{12}Z_2+U_{13}Z_3+U_{14}Z_4+U_{15}Z_5+U_{16}Z_6+U_{17}Z_7+U_{18}Z_8+U_{19}Z_9$ ;  $Y_2=U_{21}Z_1+U_{22}Z_2+U_{23}Z_3+U_{24}Z_4+U_{25}Z_5+U_{26}Z_6+U_{27}Z_7+U_{28}Z_8+U_{29}Z_9$ ;  $Y_3=U_{31}Z_1+U_{32}Z_2+U_{33}Z_3+U_{34}Z_4+U_{35}Z_5+U_{36}Z_6+U_{37}Z_7+U_{38}Z_8+U_{39}Z_9$ ,分数越高表明PC的贡献越大。同时分别以PC1、PC2、PC3的特征值除以特征值总和作为权重数,构建的综合评价模型为 $Y_{\text{总}}=0.59\times Y_1+0.28\times Y_2+0.13\times Y_3$ ,将4种糟辣椒中的9个挥发性风味物质的数据代入对应表达式中,得到每种品种挥发性风味物质的综合得分。由表4可知,4种糟辣椒样品的综合评分由高到低排名依次为HP>LY>LK>Q4,这表明糟辣椒样品HP挥发性风味品质最好,分数为1.27;其次为样品LY,分数为1.17;Q4的挥发性风味品质评分最低。

表4 4种糟辣椒综合得分结果

Table 4 Comprehensive scores of four fermented hot peppers

| 品种 | $Y_1$ | $Y_2$ | $Y_3$ | $Y_{\text{总}}$ |
|----|-------|-------|-------|----------------|
| HP | 1.11  | 2.24  | -0.08 | 1.27           |
| LY | 2.50  | -1.38 | 0.62  | 1.17           |
| LK | -0.84 | -0.76 | -1.51 | -0.90          |
| Q4 | -2.77 | -0.11 | 0.98  | -1.54          |

### 3 结论

通过HS-SPME-GC-MS分析,4种糟辣椒样品中共检测出100种挥发性成分,共有的挥发性成分有24种。HP、LK、Q4和LY分别含有60、71、55种和65种挥发性风味物质,其中HP、LK和Q4含量最高的物质是乙酸,LY含量最高的物质是香叶醇。从挥发性物质大类看,HP、LK、Q4和LY中挥发性物质含量最高的物质分别是烯烃类(5 802  $\mu\text{g/kg}$ , 13种)、酸类(7 324  $\mu\text{g/kg}$ , 3种)、醇类(5 868  $\mu\text{g/kg}$ , 12种)和烯烃类(5 913  $\mu\text{g/kg}$ , 17种)。通过分析挥发性物质间的相关性,发现醇类与烷烃类、烯烃类物质呈显著负相关( $P<0.05$ ),酯类与酮类物质也呈显著负相关( $P<0.05$ ),烯烃类和烷烃类物质呈显著正相关。4种糟辣椒共同含有的物质有24种,HP、LK、Q4和LY分别含有特有的挥发性物质5、6、1、13种。经过OPLS-DA,HP vs Q4、LY vs Q4、LK vs HP、LK vs LY、LK vs Q4的差异物质分别有15、12、13、13、15种,其中HP vs Q4和LK vs Q4最主要的差异物质为乙酸-2-苯乙酯,LY vs Q4和LK vs LY最主要的差异物质为乙酸、LK vs HP最主要的差异物质为苯代丙腈。基于糟辣椒9大类挥发性物质建立综合品质评价模型,得出糟辣椒样品HP挥发性风味品质最佳,其次为LY。结果表明,原料是导致糟辣椒的挥发性风味品质差异的重要因素之一,本研究可为糟辣椒的原料选择及其综合开发提供一定参考依据。

### 参考文献:

- [1] 付为艺,苏伟,母应春,等.产气糟辣椒的微生物与挥发性风味物质研究及其相关性分析[J].食品与发酵工业,2024,50(4):143-153. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.034865.
- [2] WATTS E G, JANES M E, PRINYAWIWATKUL W, et al. Microbiological changes and their impact on quality characteristics of red hot chilli pepper mash during natural fermentation[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2018, 53(8): 1816-1823. DOI:10.1111/ijfs.13792.
- [3] 刘洋,丁悦,孙劲松,等.基于高通量测序分析四川辣椒酱自然发酵过程中细菌群落结构演替规律[J].食品工业科技,2020,41(24):81-86. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020020262.
- [4] LI Z H, DONG L, ZHAO C, et al. Metagenomic insights into the changes in microbial community and antimicrobial resistance genes associated with different salt content of red pepper (*Capsicum annuum* L.) sauce[J]. Food Microbiology, 2020, 85: 103295. DOI:10.1016/j.fm.2019.103295.
- [5] XU X X, WU B B, ZHAO W T, et al. Correlation between autochthonous microbial communities and key odorants during the fermentation of red pepper (*Capsicum annuum* L.)[J]. Food Microbiology, 2020, 91: 103510. DOI:10.1016/j.fm.2020.103510.
- [6] 陈添艳,苏伟,母应春,等.剁椒山笋后熟过程中微生物与挥发性风味物质的相关性分析[J].食品科学,2023,44(6):180-189. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220316-188.
- [7] 王鹤潼,潘泓杉,王朝,等.不同品种金针菇特征挥发性物质的差异分析[J].食品科学,2021,42(2):193-199. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200804-054.
- [8] 冯涛,孙嘉卿,王秀敏,等.基于HS-SPME-GC-MS鉴定不同树龄柚子花关键呈香物质[J].安徽农业科学,2023,51(2):206-211. DOI:10.3969/j.issn.0517-6611.2023.02.051.
- [9] XI B N, ZHANG J J, XU X, et al. Characterization and metabolism pathway of volatile compounds in walnut oil obtained from various ripening stages via HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. Food Chemistry, 2023, 435: 137547. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.137547.
- [10] 韩丽欣,任红波,孟利.大米中风味物质的形成与变化[J].中国农学通报,2022,38(30):126-134. DOI:10.11924/j.issn.1000-6850. casb2022-0166.
- [11] 张晓婕,邱树毅,曾庆军,等.不同工艺酱香型白酒挥发性物质差异分析[J].食品科学,2022,43(18):279-285. DOI:10.7506/spkx1002-6630-202210928-335.
- [12] PU X L, YE P P, SUN J K, et al. Investigation of dynamic changes in quality of small white apricot wine during fermentation[J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 176: 114536. DOI:10.1016/J.LWT.2023.114536.
- [13] HUI T, FANG Z F, MA Q L, et al. Effect of cold atmospheric plasma-assisted curing process on the color, odor, volatile composition, and heterocyclic amines in beef meat roasted by charcoal and superheated steam[J]. Meat Science, 2023, 196: 109046. DOI:10.1016/J.MEATSCI.2022.109046.
- [14] 杨仁军,张秀萍,金怀慷,等.3种云南野生食用菌对鸡汤滋味和挥发性风味的影响[J].食品研究与开发,2022,43(17):150-159. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2022.17.021.
- [15] 宋碧清,杨晓东,郑昀晔,等.不同烟草品种烟籽油理化性质及脂肪酸和挥发性成分评价[J].浙江农业学报,2022,34(6):1152-1161. DOI:10.3969/j.issn.1004-1524.2022.06.06.
- [16] DAI Y Q, XU Z, WANG Z, et al. Effects of fermentation temperature on bacterial community, physicochemical properties and volatile flavor in fermented soy whey and its coagulated tofu[J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 173: 114355. DOI:10.1016/J.LWT.2022.114355.



- [17] 罗小叶, 赵皓静, 班世栋, 等. 顶空固相微萃取-气质联用法对不同多效价复合配方栽培香菇子实体挥发性风味成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(6): 250-256. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.027229.
- [18] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201708023.
- [19] 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. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.034195.
- [20] 欧阳珂, 张成, 廖雪利, 等. 基于感官组学分析玉米香型南川大茶树工夫红茶特征香气[J]. 茶叶科学, 2022, 42(3): 397-408. DOI:10.13305/j.cnki.jts.20220506.003.
- [21] 岳翠男, 秦丹丹, 李文金, 等. 基于HS-SPME-GC-MS和OAV鉴定浮梁红茶关键呈香物质[J]. 食品工业科技, 2022, 43(9): 251-258. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021070342.
- [22] 孙优兰, 黄永光, 唐东亚, 等. 基于香气活性值及感官属性对金银花尾酒酿造风味食醋特征的分析[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(15): 233-242. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.021126.
- [23] 杨霁虹, 周汉琛, 刘亚芹, 等. 基于HS-SPME-GC-MS和OAV分析黄山地区不同茶树品种红茶香气的差异[J]. 食品科学, 2022, 43(16): 235-241. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210726-301.
- [24] 柴波, 蒋青香, 林诗笛, 等. 基于GC-MS-O结合OAV比较铁观音和白芽奇兰茶叶的香气品质[J]. 现代食品科技, 2022, 38(12): 351-363. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.12.0055.
- [25] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201804030.
- [26] 李达, 王知松, 丁筑红, 等. 固相微萃取-气-质联用法对干椒烘焙前后风味化合物的分析评价[J]. 食品科学, 2009, 30(16): 269-271. DOI:10.7506/spkx1002-6630-200916060.
- [27] SONG Y T, DU B F, DING Z H, et al. Baked red pepper (*Capsicum annuum* L.) powder flavor analysis and evaluation under different exogenous Maillard reaction treatment[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 139(12): 110525. DOI:10.1016/j.lwt.2020.110525.
- [28] SHI J, NIAN Y Q, DA D D, et al. Characterization of flavor volatile compounds in sauce spareribs by gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 124: 109182. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109182.
- [29] 李嘉欣, 吴昕烨, 毕金峰, 等. 气质联用结合电子鼻表征不同温度热风干燥苹果脆片关键香气化合物[J]. 食品工业科技, 2022, 43(18): 272-282. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021120071.
- [30] 徐志强, 熊文, 冯俊俏, 等. 春黄菊干花特征香气成分鉴定及香气协同作用变化评估[J]. 现代食品科技, 2023, 39(1): 291-299. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.1.0102.
- [31] 焦娇, 李凯, 李树萍, 等. HS-SPME-GC-O-MS分析红枣发酵酒中的挥发性成分[J]. 食品科学, 2017, 38(4): 197-203. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201704032.
- [32] 孙国昊, 刘玉兰, 连四超, 等. 油菜籽品种对浓香菜籽油风味及综合品质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(8): 190-197. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210503-014.
- [33] 潘季红, 秦礼康, 文安燕, 等. 贵州红酸汤营养品质及呈味特征分析[J]. 中国调味品, 2020, 45(6): 43-48; 53. DOI:CNKI:SUN:ZG TW.0.2020-06-010.
- [34] 周艳超, 薛坤, 葛海燕, 等. 基于主成分与聚类分析的樱桃番茄品质综合评价[J]. 浙江农业学报, 2021, 33(12): 2320-2329. DOI:10.3969/j.issn.1004-1524.2021.12.12.
- [35] 李伟, 郇海燕, 陈杭君, 等. 基于主成分分析的不同品种杨梅果实综合品质评价[J]. 中国食品学报, 2017, 17(6): 161-171. DOI:10.16429/j.1009-7848.2017.06.022.
- [36] 郭家刚, 杨松, 伍玉菡, 等. 基于主成分与聚类分析的蓝莓品质综合评价研究[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(12): 53-60. DOI:CNKI:SUN:SPYK.0.2020-12-013.