

· 专题 ·

陈皮乳酸芽孢杆菌发酵过程中风味
与理化性质的变化规律[△]吕晨豪¹, 李俊健¹, 高杰贤¹, 严静¹, 黎攀¹, 杜冰^{1,2*}

1. 华南农业大学 食品学院, 广东 广州 510642;

2. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广东 广州 510642

[摘要] 目的: 研究乳酸芽孢杆菌 DU-106 发酵陈皮过程中风味与理化性质的变化规律。方法: 采用乳酸芽孢杆菌 DU-106 对陈皮进行发酵, 分别于发酵第 0、2、4、6、8、10 天取发酵液样品, 采用 pH 计检测陈皮发酵液 pH; 按照《食品中总酸的测定》(GB 12456—2021) 测定发酵液中总酸含量; 采用盐酸萘乙二胺法测定发酵液中亚硝酸盐含量; 采用高效液相色谱法测定发酵陈皮干燥样品中有机酸含量; 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定发酵陈皮干燥样品中挥发性成分含量; 采用全自动氨基酸分析仪测定发酵陈皮干燥样品中游离氨基酸的含量。结果: 接种乳酸芽孢杆菌 DU-106 后, 陈皮发酵液 pH 降至 3.2 左右, 总酸最高质量分数达 4.67 g·kg⁻¹。发酵陈皮干燥样品中, 亚硝酸盐质量分数为 0.14~0.54 mg·kg⁻¹, 远低于卫生限量标准中的 20 mg·kg⁻¹, 乳酸质量分数最高可达 166.29 mg·g⁻¹, 且多种有机酸含量不断升高, 进一步丰富了发酵陈皮的口感; 游离氨基酸质量分数由 3 914.30 mg·kg⁻¹ 降至 608.91 mg·kg⁻¹; 在发酵陈皮干燥样品中共鉴定出 75 个挥发性风味化合物, 包括萜烯、酯、醛、醇、酮、酚、酸和醚共 8 个种类, 其中含量最多的是萜烯类化合物; 发酵后期多数萜烯类化合物相对含量不断增加, 酯类、醛类、醇类化合物相对含量逐渐下降。结论: 乳酸芽孢杆菌能够丰富发酵陈皮的口感, 挥发性物质的变化使得发酵陈皮具有独特的柠檬、草药、花果香味, 研究结果为陈皮的精深加工和开发利用提供了理论依据。

[关键词] 陈皮; 发酵; 乳酸芽孢杆菌 DU-106; 理化性质; 风味

[中图分类号] R282 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2022)11-2109-10

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20220711004

Changing Patterns of Flavor and Physical and Chemical Properties of Citri Reticulatae Pericarpium during
Fermentation with *Bacillus* sp.LYU Chen-hao¹, LI Jun-jian¹, GAO Jie-xian¹, YAN Jing¹, LI Pan¹, DU Bing^{1,2*}

1. College of Food Science, South China Agriculture University, Guangzhou 510642, China;

2. Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, Guangzhou 510642, China

[Abstract] **Objective:** To reveal the changing patterns of the flavor and physical and chemical properties of Citri Reticulatae Pericarpium (CRP) during fermentation with *Bacillus* sp. DU-106. **Methods:** The CRP was fermented with *Bacillus* sp. DU-106, and the fermentation broth was sampled on days 0, 2, 4, 6, 8, and 10. The pH of the fermentation broth was determined by a pH meter. The total acid content was determined according to the method in GB/T 12456—2008 "Determination of total acid in foods." The content of nitrite, organic acids, volatile components, and free amino acids was determined via the *N*-1-naphthylethylenediamine dihydrochloride method, high performance liquid chromatography, solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, and a fully automatic amino acid analyzer, respectively. **Results:** After inoculation of *Bacillus* sp. DU-106, the fermentation broth rapidly reached pH 3.2, with the highest total acid content of 4.67 g·kg⁻¹. The content of nitrite ranged from 0.14 mg·kg⁻¹ to 0.54 mg·kg⁻¹, far lower than the standard limit of 20 mg·kg⁻¹. The content of lactic acid reached up to 166.29 mg·g⁻¹, and the increasing content of organic acids enriched

[△] **[基金项目]** 财政部和农业农村部: 国家现代农业产业技术体系资助项目; 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设(2019KJ125)

^{*} **[通信作者]** 杜冰, 博士, 教授, 研究方向: 新资源食品开发与加工; E-mail: dubing@scau.edu.cn

the taste of fermented CRP. The content of free amino acids reduced from 3 914.30 mg·kg⁻¹ to 608.91 mg·kg⁻¹ during fermentation. A total of 75 volatile components were identified in fermented CRP, mainly including terpenes, esters, aldehydes, alcohols, ketones, phenols, acids, and ethers, among which terpenes were more abundant than other compounds. The relative content of most terpenes increased, while that of esters, aldehydes, and alcohols decreased at the late stage of fermentation. **Conclusion:** *Bacillus* sp. DU-106 is able to enrich the taste of fermented CRP, and the changes in volatile components during fermentation endow fermented CRP with unique lemon, herbal, floral, and fruity aromas. This study provides a theoretical basis for the deep processing and application of CRP.

[Keywords] Citri Reticulatae Pericarpium; fermentation; *Bacillus* sp. DU-106; physical and chemical properties; flavor

陈皮是芸香科植物橘及其栽培变种的成熟果皮经干燥制成,可分为“陈皮”和“广陈皮”,是一种药食同源的中药^[1]。陈皮含有丰富的生物活性物质,如黄酮类、挥发油类、生物碱类、多糖类,具有重要的保健和医学价值^[2]。Fu等^[3]分析并鉴定了陈皮中的2种生物碱类物质,分别为辛弗林和水苏碱,具有一定的抗哮喘、促进代谢、减肥的功效。黄酮类物质是陈皮的标志性成分,包括橙皮苷、柚皮苷、川陈皮素、橘皮素等^[4],具有抗菌、抗氧化、抗肿瘤等功效^[5-7]。陈皮在医药、食品、农业等领域中应用广泛^[8],但是陈皮挥发油产品开发及其他活性物质的提取分离方面还有较为广阔的研究空间。

乳酸发酵是保持或提高果蔬产品营养、风味和延长货架期的最经济和有价值的生物技术^[9]。崔欣悦等^[10]使用5种乳酸菌对柑橘皮进行发酵,发酵后总黄酮质量分数由0.170 mg·g⁻¹上升至0.208 mg·g⁻¹。黄艳^[11]研究发现,利用乳杆菌对山楂进行发酵,挥发性香气成分与发酵前有明显的差异,其中羰基类物质质量分数增加了8.66%,对发酵后的山楂风味具有重要贡献。乳酸芽孢杆菌*Bacillus* sp. DU-106分离自传统发酵奶酪,具有良好的发酵性能,研究发现该菌株具有降血压、增强免疫和调节肠道菌群等功能,目前已成功应用于铁皮石斛、山药、香蕉等多种农产品加工^[12-15]。

乳酸发酵能提高陈皮中营养成分含量,但是发酵过程中陈皮理化特性及风味的变化鲜见相关研究报道。本研究通过对接种乳酸芽孢杆菌DU-106发酵陈皮过程中的pH、总酸、亚硝酸盐、有机酸、游离氨基酸及挥发性物质变化进行检测分析,为陈皮精深加工和开发利用提供参考。

1 材料

1.1 试药

3批新鲜陈皮药材购于广东省江门市新会区,

由华南农业大学杜冰教授鉴定为茶枝柑 *Citrus reticulata* cv. 'Chachiensis'的干燥成熟果皮;乳酸芽孢杆菌DU-106,菌粉浓度1×10¹² CFU·g⁻¹,由华南农业大学新资源与功能性原料研究及评价中心保藏;盐酸、氢氧化钠、亚铁氰化钾、乙酸锌、硼酸钠、对氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺、5-磺基水杨酸(分析纯,广州化学试剂厂);亚硝酸钠标准溶液(200 μg·mL⁻¹,上海麦克林生化科技有限公司);对照品酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸(纯度≥98%,批号分别为B25312、B20937、B21929、B30424、B21313、B20534,上海源叶生物科技有限公司);H₃PO₄(色谱纯,天津市东方化工厂)。

1.2 仪器

PHS-3C型pH计(上海精密科学仪器有限公司);UV-1100型紫外分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);L-8900型全自动氨基酸分析仪(日本日立公司);7890B-5977A型气相色谱-质谱联用仪、1260-G7111B型高效液相色谱仪(美国Agilent公司);50/30 μm DVB/CAR/PDMS型萃取头(美国Supelco公司);WRH-100TB1型热泵干燥箱(广东威而信实业有限公司)。

2 方法

2.1 发酵陈皮的制备

将3批新鲜陈皮洗净、切分后,准确称取一定质量,按陈皮-2%盐凉开水(1:2)装入泡菜坛,再添加4%白砂糖搅拌均匀;按陈皮质量的0.5%添加菌粉,于25℃下密封发酵10d,分别取发酵过程中第0、2、4、6、8、10天发酵液样品测定相关指标,取样后陈皮在40℃热泵干燥至恒重,并选用3批不同批次的乳酸芽孢杆菌DU-106重复以上发酵步骤。

2.2 pH和总酸的测定

发酵液中总酸参照《食品安全国家标准 食品中总酸的测定》(GB 12456—2021)方法^[16],使用pH计进行测定,折算系数以乳酸0.090计。

2.3 亚硝酸盐的测定

发酵陈皮干燥样品中亚硝酸盐的测定参照《食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》(GB 5009.33—2016)方法^[17],采用盐酸萘乙二胺法。

2.4 有机酸的测定

2.4.1 对照品溶液制备 根据预试验将酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸6个对照品分别配制成0.932 9、0.483 4、0.287 3、0.624 0、0.387 6 mg·mL⁻¹ 5个不同质量浓度混合对照品溶液。

2.4.2 供试品溶液制备 准确称取干燥的发酵陈皮样品2.0 g,研磨后转入到50 mL离心管中,加入超纯水40 mL,于超声波清洗机中提取30 min,冷却后在4 000 r·min⁻¹离心20 min(离心半径为10 cm),上清液滤过到100 mL量瓶中,残渣加入超纯水20 mL再提取,合并上清液,超纯水定容,0.22 μm滤膜滤过后待测。

2.4.3 色谱条件 Agilent Polaris C₁₈-A 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为0.1% H₃PO₄水溶液,流速为1.0 mL·min⁻¹,进样量为20 μL,二极管阵列检测器,检测波长为210 nm,柱温为40℃。根据保留时间采用外标法进行定量分析。

2.4.4 方法学考察

2.4.4.1 标准曲线及线性关系 按2.4.3项下色谱条件测定系列混合对照品溶液,以对照品溶液质量浓度为横坐标(X),峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线,如表1所示,所有对照品标准曲线回归方程的 $r \geq 0.999$,表明对照品线性关系良好。

表1 陈皮中有机酸测定标准曲线的线性参数

化合物	回归方程	r
酒石酸	$Y=243.73X-1.644\ 1$	0.999 9
苹果酸	$Y=134.92X-0.240\ 1$	0.999 2
乳酸	$Y=75.794X-3.760\ 0$	0.999 9
乙酸	$Y=104.573X+1.091\ 5$	0.999 9
柠檬酸	$Y=184.54X-2.293\ 9$	0.999 8
琥珀酸	$Y=98.357X+1.565\ 3$	0.999 2

2.4.4.2 精密度试验 取混合对照品溶液,连续进样6次,测定峰面积,酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸的RSD分别为0.75%、1.21%、0.83%、0.65%、1.13%、0.37%,表明精密度良好。

2.4.4.3 稳定性试验 精密称取干燥的发酵陈皮样品0.2 g,按2.4.2项下方法制备供试品溶液,分别在0、2、4、6、8、12、24 h进样,酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸的RSD分别为0.45%、0.51%、0.73%、0.58%、0.71%、0.67%,表明供试品溶液在24 h内稳定性良好。

2.4.4.4 重复性试验 精密称取干燥的发酵陈皮样品0.2 g,平行6份,按2.4.2项下方法制备供试品溶液,结果显示,酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸的平均质量分数为5.25、1.23、5.67、86.57、3.85、0.27 mg·g⁻¹,RSD分别为0.75%、1.21%、0.83%、0.65%、1.13%、0.37%,表明方法重复性良好。

2.4.4.5 加样回收率试验 精密称取干燥的发酵陈皮样品0.25 g,平行9份,分别精密加入混合对照品适量,按供试品溶液处理方法制备样品,进样检测,计算加样回收率(表2)。酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸的平均回收率分别为99.50%、101.17%、100.17%、99.78%、101.45%、100.84%,RSD分别为1.4%、1.8%、1.3%、2.4%、2.5%、2.8%,表明回收率较好。

表2 陈皮中6个有机酸加样回收率试验结果

化合物	称样量/g	样品中含量/mg	对照品加入量/mg	测得量/mg	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
酒石酸	0.252 3	1.324 6	0.662 3	1.987 3	100.06	99.50	1.4
	0.251 5	1.320 3	0.662 3	1.986 7	100.61		
	0.252 4	1.325 1	0.662 3	1.993 2	100.87		
	0.250 8	1.316 7	1.324 6	2.658 2	101.28		
	0.253 1	1.381 9	1.324 6	2.668 7	97.15		
	0.251 7	1.349 1	1.324 6	2.633 6	96.97		
	0.252 9	1.292 3	1.986 9	3.278 8	99.98		
	0.250 3	1.316 5	1.986 9	3.284 2	99.03		
	0.251 4	1.294 7	1.986 9	3.273 0	99.57		

续表 2

化合物	称样量/g	样品中含量/mg	对照品加入量/mg	测得量/mg	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
苹果酸	0.253 1	0.311 3	0.155 7	0.473 2	103.98	101.17	1.8
	0.254 1	0.312 5	0.155 7	0.470 8	101.67		
	0.253 2	0.313 9	0.155 7	0.468 9	99.55		
	0.259 3	0.321 4	0.311 3	0.632 9	100.06		
	0.250 6	0.311 0	0.311 3	0.637 6	104.91		
	0.251 9	0.312 6	0.311 3	0.630 2	102.02		
	0.254 2	0.316 5	0.466 9	0.788 7	101.14		
	0.257 3	0.320 3	0.466 9	0.782 1	98.91		
	0.259 5	0.321 7	0.466 9	0.780 8	98.33		
乳酸	0.252 3	1.430 5	0.714 3	2.145 8	100.14	100.17	1.3
	0.254 2	1.428 5	0.714 3	2.149 4	100.92		
	0.250 8	1.429 8	0.714 3	2.140 3	99.47		
	0.250 3	1.432 8	1.428 5	2.860 2	99.92		
	0.253 2	1.428 7	1.428 5	2.863 2	100.42		
	0.251 5	1.426 0	1.428 5	2.856 8	100.16		
	0.251 1	1.429 8	2.142 9	3.570 3	99.89		
	0.249 8	1.422 8	2.142 9	3.575 3	100.45		
	0.257 1	1.431 3	2.142 9	3.577 3	100.14		
乙酸	0.253 2	21.923 4	10.962 9	32.690 4	98.27	99.78	2.4
	0.252 1	21.642 5	10.960 4	32.961 7	103.28		
	0.253 8	21.784 8	10.960 9	32.482 3	97.63		
	0.259 6	21.983 2	21.931 3	43.213 5	96.81		
	0.257 5	21.834 2	21.933 2	43.992 9	101.05		
	0.254 7	21.390 6	21.934 5	43.144 6	99.18		
	0.252 2	21.251 4	32.882 7	54.212 0	100.24		
	0.255 3	21.760 3	32.881 9	54.752 6	100.33		
	0.256 3	21.582 5	32.880 7	54.871 8	101.25		
柠檬酸	0.258 2	0.994 1	0.497 1	1.495 3	100.83	101.45	2.5
	0.253 3	0.975 2	0.497 1	1.498 2	105.21		
	0.253 7	0.976 7	0.497 1	1.490 8	103.42		
	0.257 7	0.992 1	0.994 1	1.987 6	100.14		
	0.251 5	0.968 3	0.994 1	1.983 2	102.13		
	0.252 8	0.973 3	0.994 1	1.980 5	101.32		
	0.255 4	0.983 3	1.491 3	2.479 8	100.35		
	0.258 5	0.995 2	1.491 3	2.478 2	99.44		
	0.254 4	0.979 4	1.491 3	2.473 7	100.20		
琥珀酸	0.251 8	0.068 0	0.034 3	0.101 3	97.08	100.84	2.8
	0.253 6	0.068 5	0.034 3	0.104 2	104.08		
	0.250 1	0.067 5	0.034 3	0.102 7	102.62		
	0.251 2	0.070 3	0.068 5	0.138 5	99.56		
	0.258 3	0.067 2	0.068 5	0.136 4	101.02		
	0.255 2	0.068 9	0.068 5	0.139 6	103.21		
	0.254 0	0.071 1	0.103 1	0.179 3	104.95		
	0.253 7	0.073 6	0.103 1	0.174 5	97.87		
	0.252 6	0.070 7	0.103 1	0.170 9	97.19		

2.5 游离氨基酸的测定

取干燥样品0.1 g于研钵中,加入体积分数为5%磺基水杨酸溶液3 mL,充分研磨后静置1 h,于12 000 r·min⁻¹离心10 min(离心半径为10 cm),取上清液用0.22 μm微孔滤膜滤过,滤液采用全自动氨基酸分析仪进行测定。

2.6 挥发性成分的测定

2.6.1 顶空固相微萃取(HS-SPME)条件 称取干燥样品0.5 g置于50 mL顶空瓶中密封,在70℃水浴平衡10 min后将萃取头插入顶空瓶中吸附30 min,萃取后将纤维头插入气相色谱系统解吸3 min,解吸温度为250℃。

2.6.2 气相色谱-质谱法(GC-MS)条件 HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),前进样口温度为250℃,载气为He,流速为1.0 mL·min⁻¹,分流比30:1。升温程序:初始柱温为70℃,保持2 min,以4℃·min⁻¹升至210℃。离子源温度为230℃,四极杆温度为150℃;离子化方式为电子轰击离子源(EI),电子能量为70 eV,质量扫描范围 m/z 30~450。

2.6.3 数据分析 将质谱数据经计算机在NIST 14谱库检索,结合手动检索校对,选取匹配度>90(最大值为100)成分作为定性结果;用峰面积归一化法确定各种成分的相对含量。

2.7 统计分析

所得数据均为3次实验平均值,采用 $(\bar{x} \pm s)$ 表示。采用SPSS 26.0进行显著性分析,采用Origin 2019和Excel 2019进行图表绘制。

3 结果与分析

3.1 发酵过程中pH和总酸质量分数的变化

陈皮发酵过程中的pH和总酸变化见图1。发酵前期pH迅速下降,后期逐渐稳定在3.2左右;总酸质量分数在发酵前期迅速上升,后期趋于稳定,并在发酵10 d时达到最大值4.67 g·kg⁻¹。这是因为接种后初始乳酸菌含量丰富,在发酵初期就能大量产酸,导致pH迅速下降和总酸质量分数迅速上升;发酵后期,发酵罐内过酸的环境抑制了乳酸菌的生长,此时产酸速率减缓,pH和总酸质量分数都逐渐稳定,这与任亭等^[18]的研究结果一致。

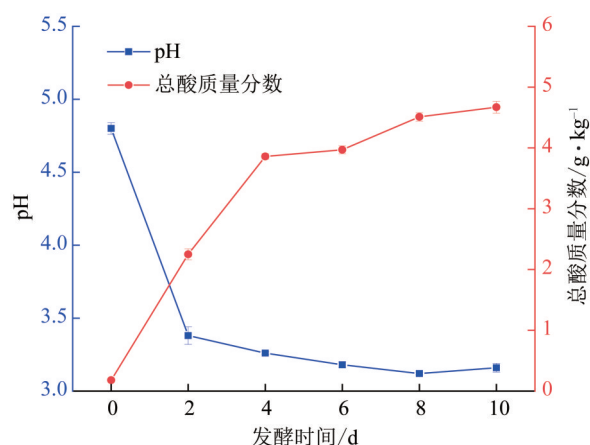


图1 陈皮发酵过程中pH和总酸质量分数变化 ($\bar{x} \pm s$, $n=3$)

3.2 发酵过程中亚硝酸盐含量的变化

亚硝酸盐在蔬菜腌制品中广泛存在,食品国家安全标准《食品污染物中污染物限量》(GB 2762—2017)^[19]中明确规定,腌渍蔬菜中亚硝酸盐限量为20 mg·kg⁻¹。陈皮发酵过程中的亚硝酸盐含量变化见图2。在陈皮发酵过程中,亚硝酸盐含量先升高后降低,在发酵2 d时达到峰值,为0.54 mg·kg⁻¹,后续亚硝酸盐含量逐渐降低并稳定在0.1 mg·kg⁻¹左右。发酵初期乳酸菌活力水平较低,部分杂菌分泌硝酸还原酶将陈皮内的硝酸盐还原为亚硝酸盐,形成亚硝峰;随着发酵时间的延长,乳酸菌成为优势菌,发酵液pH降低,抑制杂菌代谢产生亚硝酸盐的同时加快了亚硝酸盐的降解速度,直到亚硝酸盐含量达到平衡。整个发酵过程中陈皮的亚硝酸盐含量均低于20 mg·kg⁻¹,具有很高的食用安全性。

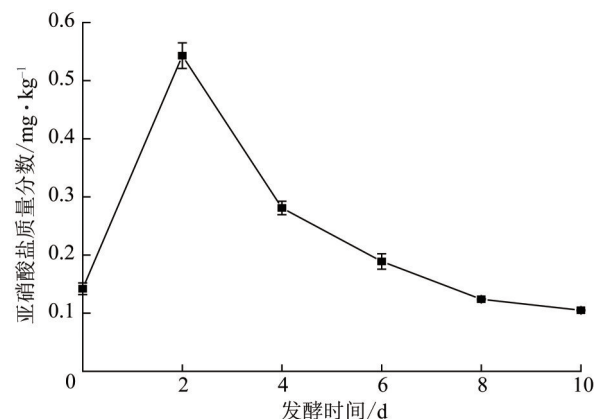


图2 陈皮发酵过程中亚硝酸盐的变化 ($\bar{x} \pm s$, $n=3$)

3.3 发酵过程中有机酸含量的变化

有机酸是评价腌渍蔬菜风味的重要指标,每种有机酸呈现出的酸味特征均不一样。陈皮发酵过程

中 6 个有机酸均被检测到, 发酵 10 d 陈皮中有机酸含量大小为乳酸>乙酸>酒石酸>琥珀酸>柠檬酸>苹果酸 (表 3)。乳酸酸味柔和, 在陈皮发酵过程中占主导地位, 发酵 10 d 乳酸质量分数最高可达 $166.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 主要原因是乳酸菌在发酵过程中会大量产生乳酸。乙酸酸味刺激, 其质量分数在异型发酵过程中逐渐升高, 最后可达 $127.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 初始含量高主要是因为陈皮原料本身含有大量的乙酸。单一酸味口感单调, 多种有机酸的共同作用更有利于提升发酵陈皮的风味^[20], 随着发酵时间的延长, 酒石酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸均出现了不同程度的变化, 对发酵后陈皮的口感产生重要影响。

3.4 发酵过程中游离氨基酸含量的变化

食品中的游离氨基酸是重要的风味物质, 陈皮

发酵过程中游离氨基酸含量的变化如表 4 所示, 发酵过程共检测出 16 种氨基酸, 其中包括 7 种必需氨基酸和 9 种非必需氨基酸。由表 4 可知, 陈皮发酵过程中氨基酸种类相同, 但含量不同, 发酵后游离氨基酸含量显著降低, 其中变化较为明显的有天冬氨酸、谷氨酸、丙氨酸、组氨酸和脯氨酸等。根据 Kato 等^[21]对氨基酸的分类, 谷氨酸为鲜味氨基酸, 发酵后其含量显著升高, 有利于提高发酵陈皮的鲜美滋味; 苦味氨基酸则因为阈值较高, 同时受到酸味和咸味的掩盖而不易被尝出。发酵过程中陈皮中的蛋白质被分解成氨基酸, 但在乳酸发酵中微生物生长繁殖大量消耗游离氨基酸, 同时氨基酸作为酯类、醛类香气物质的前体^[22], 部分氨基酸溶出至发酵液, 使发酵后陈皮游离氨基酸含量显著降低。

表 3 陈皮发酵过程中有机酸质量分数的变化 ($\bar{x} \pm s$, $n=3$)

化合物	0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d
酒石酸	5.25 ± 0.57^e	28.80 ± 1.95^d	32.63 ± 1.28^b	28.96 ± 0.53^d	30.80 ± 1.88^c	33.84 ± 1.06^a
苹果酸	1.23 ± 0.32^a	0.57 ± 0.17^e	0.69 ± 0.06^b	0.37 ± 0.08^d	0.48 ± 0.07^c	0.49 ± 0.03^c
乳酸	5.67 ± 0.36^f	65.37 ± 0.68^c	134.06 ± 0.08^d	145.86 ± 0.40^c	161.80 ± 0.11^b	166.29 ± 0.05^a
乙酸	86.57 ± 1.74^c	96.79 ± 0.31^c	94.90 ± 0.20^d	97.78 ± 0.10^c	107.01 ± 0.23^b	127.52 ± 0.02^a
柠檬酸	3.85 ± 0.25^c	3.43 ± 0.32^d	3.20 ± 0.02^f	3.33 ± 0.25^c	4.77 ± 0.02^b	5.31 ± 0.38^a
琥珀酸	0.27 ± 0.02^f	1.01 ± 0.50^e	2.47 ± 0.08^d	4.09 ± 0.41^c	6.60 ± 0.55^b	10.18 ± 0.05^a

注: 同列不同小写字母表示 $P < 0.05$; 表 4~5 同。

表 4 陈皮发酵过程中游离氨基酸质量分数的变化 ($\bar{x} \pm s$, $n=3$)

化合物	0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d
天冬氨酸	633.20 ± 13.23^a	323.10 ± 0.61^b	288.23 ± 1.92^c	62.72 ± 2.09^e	86.91 ± 3.37^d	35.14 ± 1.62^f
苏氨酸	67.43 ± 0.20^a	39.11 ± 2.36^c	42.62 ± 0.51^b	17.44 ± 0^d	17.72 ± 1.68^d	13.53 ± 0.30^c
丝氨酸	702.01 ± 4.80^a	443.42 ± 2.63^b	412.00 ± 1.81^c	61.09 ± 1.12^c	84.31 ± 2.42^d	31.23 ± 0.71^f
谷氨酸	16.54 ± 1.79^c	123.12 ± 0.47^d	178.12 ± 11.91^a	151.34 ± 9.57^c	177.02 ± 8.70^a	167.10 ± 1.53^b
甘氨酸	88.02 ± 6.91^a	51.10 ± 2.59^c	57.81 ± 1.52^b	41.80 ± 1.29^c	47.70 ± 2.11^d	31.84 ± 1.62^f
丙氨酸	767.12 ± 3.01^a	443.59 ± 0.48^b	426.28 ± 2.40^c	208.40 ± 2.22^c	273.31 ± 3.44^d	165.92 ± 0.14^f
缬氨酸	54.01 ± 1.19^a	12.60 ± 0.49^d	9.42 ± 0.30^f	15.34 ± 0.22^c	10.81 ± 0.10^c	16.80 ± 0.09^b
半胱氨酸	40.82 ± 2.14^c	21.53 ± 0.09^d	21.64 ± 1.12^d	22.91 ± 0.13^b	21.92 ± 0.10^d	22.24 ± 0^e
蛋氨酸	6.38 ± 0.79^a	3.32 ± 1.09^b	2.44 ± 0.12^c	2.23 ± 0.11^c	1.74 ± 0.29^d	1.39 ± 0.12^e
异亮氨酸	26.92 ± 0.71^a	22.23 ± 0.42^b	12.90 ± 0.20^c	8.34 ± 0.22^d	4.51 ± 0.30^e	7.81 ± 0.24^d
亮氨酸	51.92 ± 4.61^a	15.03 ± 0.40^b	8.40 ± 0.31^d	7.02 ± 0.40^c	11.69 ± 0.30^c	11.91 ± 1.57^c
鸟氨酸	38.34 ± 3.52^a	4.91 ± 0.30^c	7.80 ± 1.34^c	10.50 ± 0.24^b	6.94 ± 0.50^d	7.21 ± 1.32^d
赖氨酸	19.14 ± 0.70^b	15.20 ± 0.36^c	16.22 ± 0.10^d	18.80 ± 1.14^c	18.34 ± 0.32^c	21.61 ± 3.12^a
组氨酸	105.70 ± 0.13^a	50.63 ± 1.91^c	52.12 ± 0.51^b	26.20 ± 0.56^d	13.20 ± 1.39^f	25.24 ± 0.93^c
精氨酸	49.01 ± 1.42^a	26.63 ± 3.32^b	18.02 ± 0^e	5.80 ± 0.09^d	4.91 ± 0.27^e	4.54 ± 0.72^e
脯氨酸	$1\ 212.10 \pm 9.27^a$	653.69 ± 3.83^b	624.43 ± 25.22^c	67.50 ± 13.02^c	91.21 ± 9.80^d	51.61 ± 4.12^f
游离氨基酸	$3\ 914.30 \pm 13.36^a$	$2\ 248.70 \pm 13.0^b$	$2\ 178.41 \pm 27.56^c$	725.01 ± 12.12^e	865.42 ± 15.44^d	608.91 ± 9.65^f

3.5 发酵过程中挥发性成分的变化

采用HS-SPME-GC-MS检测发酵陈皮中的挥发性成分,具体挥发性成分总离子流图见图3,种类和相对含量见图4和表5。不同发酵时间陈皮共检测出75个挥发性物质,其中发酵0、2、4、6、8、10 d的样品分别鉴定出74、66、73、70、73、72个,包括萜烯、酯、醛、醇、酮、酚、酸和醚共8个种类,其中萜烯类和酯类种类和相对含量最多。

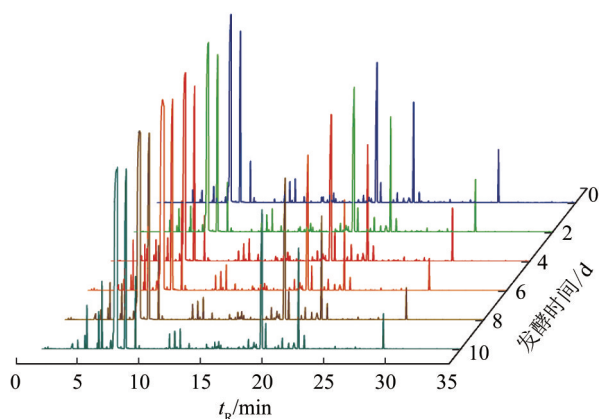


图3 不同发酵时间的陈皮挥发性成分总离子流图

6个发酵时间样品中萜烯类物质相对含量分别为67.53%、70.62%、67.34%、80.63%、76.71%和77.02%,其中D-柠檬烯、 γ -萜品烯和 α -法尼烯的相对质量分数最高。萜烯类化合物多具有柠檬、药草、干木等香气,是柑陈皮中的特征性香气组分^[23]。酯类物质相对质量分数分别为19.29%、17.96%、18.92%、12.18%、14.66%和14.44%;其中2-(甲氨基)-苯甲酸甲酯的相对质量分数最高,2-(甲氨基)-苯甲酸甲酯为茶枝柑果皮特有的一种香气成分^[24],通常被描述为具有尘味和发霉味,发酵后2-(甲氨基)-苯甲酸甲酯相对质量分数明显降低,

有助于减少陈皮的尘味和发霉味;壬酸乙酯只在发酵后样品被检出,具有令人愉悦的水果和玫瑰香味^[25],可能有助于发酵后陈皮带有果香花香味且香气轮廓更饱满。醇类物质具有柑橘、干木、薄荷、玫瑰香气;在不同发酵时间陈皮中的相对质量分数为2.37%、1.86%、2.00%、1.81%、1.92%、1.94%,其中松油醇为主要成分,是一种比柠檬烯香气更浓、应用更广泛的香料^[23]。酮类物质在不同发酵时间的陈皮样品中分别占0.20%、0.14%、0.12%、0.11%、0.13%、0.11%,具有薄荷、樟脑、草药等香味,其中右旋香芹酮为主要物质。酚类物质发酵期间相对质量分数为1.03%、0.87%、0.89%、0.59%、0.71%、0.78%,具有草药、樟脑味。酸类和醚类物质是化合物数量和相对质量分数最低的,分别具有酸醋味和烧焦木味。

虽然醛类、醇类等物质相对含量较低,但由于此类物质阈值较低,故其也是发酵陈皮香气的重要贡献者。结果表明,陈皮在不同的发酵时间中挥发性物质存在明显差异。

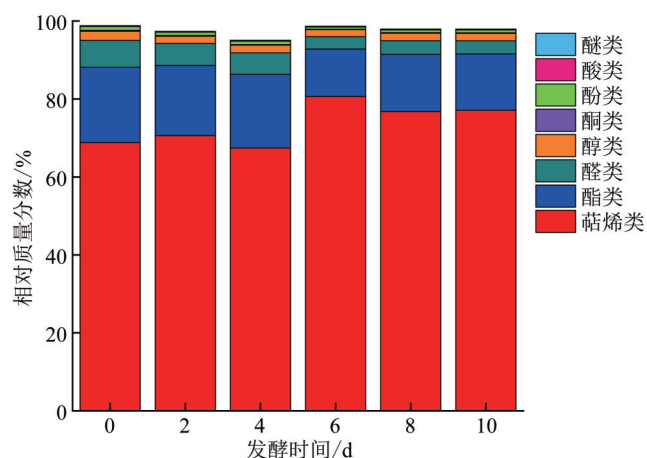


图4 不同发酵时间的陈皮挥发性成分种类相对含量

表5 不同发酵时间的陈皮挥发性香气成分及相对质量分数 ($\bar{x} \pm s$, $n=3$)

类型	化合物	t_R / min	相对质量分数/%						气味特征
			0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d	
萜烯类	3-侧柏烯	4.57	0.10±0.01 ^c	0.18±0.01 ^b	0.20±0.01 ^b	0.32±0.07 ^a	0.30±0.01 ^a	0.34±0.06 ^a	薄荷味
	蒎烯	4.73	0.42±0.04 ^c	0.71±0.04 ^b	0.73±0.06 ^b	1.13±0.20 ^a	1.04±0.02 ^a	1.17±0.14 ^a	
	桉烯	5.58	0.10±0.01 ^b	0.16±0 ^a	0.15±0.02 ^a	0.22±0.04 ^a	0.19±0.01 ^a	0.18±0.02 ^a	柑橘味、松香味
	左旋- β -蒎烯	5.68	0.63±0.05 ^c	0.92±0 ^b	0.92±0.09 ^b	1.32±0.18 ^a	1.19±0.02 ^a	1.22±0.11 ^a	干木味、松草味
	月桂烯	5.94	1.36±0.15 ^c	1.90±0.02 ^b	1.95±0.22 ^b	2.73±0.36 ^a	2.53±0.08 ^a	2.47±0.29 ^a	香草味、胡椒味
	α -水芹烯	6.32	0.06±0.01 ^c	0.09±0 ^b	0.09±0.01 ^b	0.12±0.02 ^a	0.11±0 ^a	0.10±0.01 ^a	柑橘味、中药味
	α -萜品烯	6.64	0.32±0.03 ^c	0.43±0 ^b	0.46±0.06 ^b	0.66±0.10 ^a	0.59±0.02 ^b	0.55±0.07 ^b	草药味、柠檬味
	D-柠檬烯	7.08	32.13±1.88 ^c	35.97±0.04 ^b	35.47±2.17 ^b	41.36±1.23 ^a	40.14±0.23 ^a	38.7±1.93 ^a	新鲜柑橘味

续表 5

类型	化合物	t_R / min	相对质量分数/%						气味特征
			0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d	
酯类	罗勒烯	7.46	0.07±0.01 ^c	0.24±0.01 ^a	0.08±0.02 ^c	0.20±0.04 ^a	0.17±0.01 ^a	0.13±0.03 ^b	柑橘味、木味
	γ -蒎品烯	7.85	15.46±0.69 ^b	16.32±0.35 ^a	16.6±1.05 ^a	18.8±0.55 ^a	17.92±0.13 ^a	16.88±1.06 ^a	柠檬味、木味
	蒎品油烯	8.65	1.88±0.10 ^b	2.11±0.12 ^a	2.17±0.42 ^a	2.75±0.19 ^a	2.54±0.06 ^a	2.29±0.30 ^a	柑橘味、木味
	1,5,8- <i>p</i> -薄荷烯	10.10	0.03±0 ^a	0.02±0.02 ^a	0.02±0 ^a	0.02±0 ^a	0.01±0.01 ^a	0.01±0.01 ^a	烘烤坚果味
	(3 <i>E</i> ,5 <i>E</i>)-1,3,5-十一烯	11.27	0.02±0 ^a	0.02±0 ^a	0.03±0.01 ^a	0.02±0 ^a	0.02±0 ^a	0.02±0 ^a	
	α -萜澄茄油烯	16.97	0.06±0.01 ^a	ND	0.06±0.01 ^a	0.05±0 ^a	0.05±0.01 ^a	0.06±0.01 ^a	草药味、蜡味
	2,6-二甲基-2,6-辛二烯	17.05	0.17±0.03 ^b	0.23±0.01 ^a	0.14±0.02 ^b	0.10±0 ^c	0.10±0 ^c	0.11±0.03 ^b	
	α -蒎烯	17.81	0.46±0.06 ^a	0.43±0.02 ^a	0.50±0.02 ^a	0.44±0.03 ^a	0.46±0 ^a	0.44±0.04 ^a	蜂蜜味、木味
	(<i>Z</i>)- β -蒎烯	18.26	0.68±0 ^a	0.70±0 ^a	0.61±0 ^a	0.40±0.05 ^b	0.46±0.08 ^b	0.41±0.05 ^b	
	β -榄香烯	18.32	0.09±0.09 ^a	ND	0.13±0.13 ^a	0.10±0.10 ^a	0.09±0.09 ^a	0.21±0 ^a	甜味
	1-石竹烯	19.22	1.30±0.16 ^a	1.22±0.01 ^a	1.37±0.02 ^a	1.01±0.07 ^b	1.13±0.04 ^a	1.23±0.12 ^a	木味、丁香味
	愈创木烯	19.76	0.03±0 ^b	0.04±0 ^a	0.03±0.01 ^b	0.02±0 ^c	0.02±0 ^c	0.02±0 ^c	木味、胡椒味
	α -石竹烯	20.24	0.23±0 ^a	0.10±0.10 ^a	0.22±0.02 ^a	0.17±0 ^a	0.18±0 ^a	0.19±0.02 ^a	木味
	γ -衣兰烯	20.92	0.03±0 ^a	0.02±0.02 ^a	0.03±0.01 ^a	ND	0.02±0 ^a	0.02±0 ^a	木味、草药味
	吉马烯 D	21.07	0.33±0.05 ^a	0.31±0.01 ^a	0.35±0.02 ^a	0.27±0.02 ^a	0.32±0 ^a	0.31±0.04 ^a	木香料味
	雅榄蓝烯	21.26	0.04±0 ^c	0.07±0 ^a	0.07±0.01 ^a	0.05±0 ^b	0.05±0 ^b	0.06±0.01 ^b	
	α -芹子烯	21.50	0.72±0.08 ^a	0.73±0.04 ^a	0.74±0.07 ^a	0.49±0.05 ^c	0.59±0 ^b	0.66±0.08 ^b	琥珀味
	α -衣兰烯	21.63	0.07±0.01 ^a	ND	0.08±0.01 ^a	0.06±0 ^a	0.07±0 ^a	0.07±0.01 ^a	木味
	α -法尼烯	21.88	7.52±0.62 ^a	7.06±0.41 ^a	6.69±0.67 ^a	4.35±0.45 ^c	5.19±0.05 ^b	6.09±0.75 ^b	佛手柑味
	辛酸甲酯	9.70	0.03±0 ^b	0.05±0 ^a	0.03±0 ^b	0.04±0 ^b	0.04±0 ^b	0.04±0.01 ^b	甜橙味、蜡味
	辛酸乙酯	12.02	0.17±0.01 ^a	0.15±0.02 ^a	0.14±0.02 ^a	0.14±0.01 ^a	0.13±0 ^a	0.13±0.01 ^a	水果味、酒味
	醋酸辛酯	12.47	0.03±0 ^a	0.03±0 ^a	0.03±0 ^a	0.02±0 ^b	0.02±0 ^b	0.02±0 ^b	香菇味、草药味
	壬酸甲酯	12.88	0.04±0 ^a	0.04±0 ^a	0.05±0 ^a	0.05±0 ^a	0.05±0 ^a	0.02±0.02 ^a	水果味、酒味
	壬酸乙酯	15.22	ND	0.17±0.01 ^a	0.15±0 ^b	0.14±0 ^b	0.14±0 ^b	0.14±0.02 ^b	水果味、玫瑰味
	癸酸甲酯	16.12	0.12±0.01 ^a	0.11±0.01 ^a	0.11±0 ^a	0.09±0.01 ^a	0.10±0 ^a	0.09±0.01 ^a	油味、酒味
	氨基酸甲酯	16.68	0.09±0.02 ^a	0.12±0 ^a	0.04±0.01 ^b	0.03±0 ^b	0.03±0 ^b	0.03±0.01 ^b	水果味
	乙酸橙花酯	17.41	0.23±0.03 ^a	0.20±0 ^a	0.22±0.01 ^a	0.15±0.01 ^b	0.15±0 ^b	0.16±0.02 ^b	柑橘味、玫瑰味
	乙酸香叶酯	18.02	0.13±0.02 ^a	0.12±0 ^a	0.12±0.01 ^a	0.09±0.01 ^a	0.10±0 ^a	0.10±0.02 ^a	薰衣草味
	癸酸乙酯	18.44	0.29±0.04 ^a	0.28±0.01 ^a	0.27±0.02 ^a	0.21±0.02 ^b	0.24±0 ^a	0.25±0.03 ^a	苹果味、葡萄味
醛类	2-(甲氨基)-苯甲酸甲酯	18.91	18.77±0.68 ^a	16.24±0.34 ^a	16.39±1.23 ^a	12.73±1.50 ^b	13.79±0.21 ^b	14.84±1.38 ^b	发霉味、尘味
	月桂酸乙酯	24.34	0.09±0.01 ^a	0.10±0.01 ^a	0.07±0.01 ^a	0.04±0.01 ^b	0.05±0 ^b	0.06±0.01 ^b	花味、蜡味
	棕榈酸甲酯	33.07	0.07±0.01 ^a	0.04±0 ^b	0.03±0.01 ^c	ND	0.02±0 ^c	0.03±0 ^c	油味、蜡味
	棕榈酸乙酯	34.71	0.06±0.02 ^a	0.04±0 ^a	0.01±0.01 ^b	ND	0.02±0 ^b	0.02±0 ^b	蜡味、奶油味
	2-丁烯醛	1.81	0.04±0 ^a	0.04±0 ^a	0.03±0 ^a	0.03±0.01 ^a	0.03±0 ^a	0.02±0.02 ^a	花味
	壬醛	9.08	0.06±0 ^a	0.06±0 ^a	0.04±0.01 ^b	0.04±0 ^b	0.03±0 ^c	0.03±0 ^c	玫瑰花味
	香茅醛	10.61	0.19±0 ^a	0.15±0.02 ^b	0.06±0.01 ^c	0.03±0 ^d	0.02±0 ^d	ND	新鲜柑橘味
	癸醛	12.29	1.26±0.03 ^a	1.11±0.10 ^a	1.08±0.11 ^b	0.94±0.06 ^b	0.82±0.01 ^c	0.77±0.02 ^c	陈皮味、花味
	(<i>E</i>)-2-癸烯醛	14.10	0.05±0 ^a	0.05±0 ^a	0.04±0.01 ^a	0.04±0 ^a	0.04±0 ^a	0.02±0.02 ^b	蘑菇味、香菜味
	肉桂醛	14.41	0.47±0.03 ^a	0.23±0.02 ^a	ND	0.11±0.11 ^b	0.12±0.12 ^b	0.15±0.15 ^b	甜辣味
	4-(1-甲基乙炔基)-1-环己烯-1-甲醛	14.55	0.37±0.01 ^a	0.30±0.04 ^b	0.18±0 ^c	0.11±0 ^d	0.08±0 ^d	0.07±0.01 ^d	薄荷味
	十一醛	15.57	0.24±0.03 ^a	0.22±0.02 ^a	0.23±0 ^a	0.18±0.01 ^b	0.17±0 ^b	0.18±0.01 ^b	柑橘味、花味
	(<i>E</i>)-2,4-癸二烯醛	15.87	0.05±0.01 ^a	0.06±0.01 ^a	0.06±0 ^a	0.26±0.23 ^a	0.04±0 ^a	0.04±0.01 ^a	柑橘味、黄瓜味
	(2 <i>E</i> ,6 <i>Z</i>)-2,6-十二碳二烯醛	19.97	0.13±0.01 ^b	0.15±0.01 ^b	0.17±0.03 ^a	0.11±0.01 ^b	0.12±0 ^b	0.12±0.02 ^b	柑橘味、甜瓜味
	(<i>E</i>)-2-十四烯醛	20.55	0.60±0.04 ^a	0.63±0 ^a	0.69±0.09 ^a	0.47±0.05 ^a	0.54±0 ^a	0.56±0.09 ^a	柑橘味、花味
	2'-甲氧基肉桂醛	22.49	0.14±0.02 ^a	0.03±0.03 ^a	0.01±0.01 ^a	ND	0.30±0.30 ^a	ND	肉桂味
	(<i>E</i>)-2-十六烯醛	23.58	0.06±0.01 ^a	0.04±0.04 ^a	0.06±0.01 ^a	0.04±0 ^a	0.05±0 ^a	0.05±0.01 ^a	

续表 5

类型	化合物	t_R / min	相对质量分数/%						气味特征
			0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d	
醇类	肉豆蔻醛	24.83	0.21±0.02 ^a	0.19±0.01 ^a	0.14±0 ^b	0.11±0.01 ^c	0.12±0.01 ^c	0.15±0.03 ^b	陈皮味、蜡味
	α -甜橙醛	28.75	3.61±0.44 ^a	2.71±0.04 ^b	2.24±0.46 ^b	1.37±0.17 ^c	1.51±0.17 ^c	1.91±0.40 ^b	柑橘味
	十六烷醛	30.32	0.04±0.01 ^a	0.04±0 ^a	0.03±0.01 ^a	0.01±0.01 ^a	0.07±0.05 ^a	0.02±0.01 ^a	纸板味
	芳樟醇	8.95	0.24±0 ^a	0.19±0.01 ^b	0.15±0.01 ^c	0.16±0.01 ^b	0.14±0.01 ^c	0.13±0.01 ^d	柑橘味、木味
	(-)-4-萜品醇	11.42	0.53±0.01 ^b	0.52±0.03 ^b	0.52±0.01 ^b	0.63±0.05 ^a	0.64±0.04 ^a	0.66±0.04 ^a	
	松油醇	11.85	1.10±0.01 ^a	0.81±0.05 ^b	0.75±0 ^b	0.72±0.06 ^b	0.74±0.02 ^b	0.79±0 ^b	柠檬味
	香茅醇	13.01	0.34±0.02 ^a	0.32±0.01 ^a	0.30±0.01 ^a	0.26±0.03 ^b	0.27±0.01 ^b	0.26±0.03 ^b	花味、柑橘味
	紫苏醇	15.32	0.03±0.03 ^b	ND	0.13±0.01 ^a	0.13±0.01 ^a	0.14±0 ^a	0.14±0.02 ^a	脂肪味
	2-羟基-a,a,4-三甲基-(1R,2S,4R)- 环己烷甲醇	16.44	ND	ND	0.06±0.01 ^a	0.05±0 ^a	0.05±0 ^a	0.04±0.01 ^a	
	(3S,3aR,3bR,4S,7R,7aR)-4-异丙 基-3,7-二甲基八氢-1H-环戊[1,3] 环丙[1-2]苯-3-醇	22.10	0.05±0.01 ^a	0.04±0 ^a	0.02±0.02 ^a	ND	ND	ND	辛辣薄荷味
酮类	4-乙烯基-a,a,4-三甲基-3-(1-甲基 乙烯基)-(1R,3S,4S)-环己烷甲醇	23.08	0.11±0.02 ^a	0.08±0.01 ^a	0.04±0.01 ^b	0.03±0 ^b	0.03±0 ^b	0.02±0 ^b	玫瑰味
	樟脑	10.41	0.02±0 ^a	0.02±0 ^a	0.02±0 ^a	0.02±0 ^a	0.02±0 ^a	0.02±0 ^a	草药味、木味
	右旋香芹酮	13.57	0.10±0 ^a	0.09±0.01 ^a	0.08±0.01 ^a	0.07±0 ^b	0.07±0 ^b	0.07±0 ^b	薄荷味
	3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯- 1-酮	13.91	0.03±0 ^a	0.03±0 ^a	0.03±0 ^a	0.03±0 ^a	0.03±0 ^a	0.03±0 ^a	草药味、薄荷味
	β -紫罗兰酮	21.20	0.04±0.01 ^a	0.04±0.04 ^a	0.03±0.03 ^a	0.03±0.03 ^a	0.03±0.03 ^a	0.04±0.04 ^a	花味、浆果味
酚类	3-乙基苯酚	11.01	ND	ND	0.02±0 ^a	0.03±0 ^b	0.01±0.01 ^a	0.04±0 ^b	发霉味
	百里香酚	15.09	0.51±0.02 ^a	0.39±0.01 ^b	0.39±0.04 ^b	0.30±0.03 ^b	0.35±0.01 ^b	0.35±0.05 ^b	草药味、樟脑味
	4-异丙基-3-甲基苯酚	15.40	0.56±0.02 ^a	0.50±0.01 ^a	0.40±0.05 ^b	0.33±0.04 ^c	0.36±0.02 ^c	0.43±0 ^b	
酸类	乙酸	1.58	0.07±0 ^b	0.06±0 ^b	0.06±0 ^b	0.08±0.01 ^a	0.08±0 ^a	0.09±0.01 ^a	酸醋味
	癸酸	17.52	0.06±0.01 ^a	0.08±0 ^a	0.07±0.01 ^a	0.07±0 ^a	0.26±0.20 ^a	0.09±0.01 ^a	腐败柑橘味
醚类	2-异丙基-5-甲基茴香醚	13.24	0.05±0.01 ^a	0.04±0.01 ^a	0.04±0.01 ^a	0.04±0 ^a	0.05±0 ^a	0.05±0 ^a	烧焦木味

注: ND代表未检出。

4 结论

本研究探究了陈皮发酵过程中 pH、总酸、亚硝酸盐、有机酸、游离氨基酸和挥发性物质的变化, 所得发酵陈皮酸味柔和, 具有泡菜的风味和口感。接种乳酸芽孢杆菌 DU-106 发酵能迅速降低发酵液 pH, 维持较高的总酸含量; 亚硝酸盐质量分数远低于限量标准中的 20 mg·kg⁻¹, 具有很高的食用安全性。随着发酵时间延长, 以乳酸为主的多种有机酸含量不断升高, 丰富了陈皮的口感, 游离氨基酸不断下降。HS-SPME-GC-MS 共鉴定出 76 个挥发性风味化合物, 包括萜烯类、酯类、醛类等 8 个种类, 其中含量最多的是萜烯类化合物; 不同发酵时间检测的挥发性化合物差异较明显, 发酵后期萜烯类化合物相对含量不断增加, 酯类、醛类、醇类化合物逐渐下降; 这些化合物构成了发酵陈皮独特的柠檬、草药、花果香味。本研究结果为新型陈皮发酵食品的生产研究和纯种发酵技术提供了参考。

参考文献

- [1] 宋叶, 张斌, 梅全喜, 等. 陈皮、广陈皮、新会陈皮的考证[J]. 中药材, 2019, 42(2): 453-458.
- [2] 邹继伟, 胡海娥, 李学莉, 等. 陈皮生物活性成分及其保健功能研究进展[J]. 饮料工业, 2021, 24(6): 68-72.
- [3] FU M Q, ZOU B, AN K J, et al. Anti-asthmatic activity of alkaloid compounds from Pericarpium Citri Reticulatae (*Citrus reticulata* 'Chachi')[J]. Food Funct, 2019, 10(2): 903-911.
- [4] 傅曼琴, 陈玉婷, 吴继军, 等. 陈皮表面微生物及其转化黄酮类物质的研究进展[J]. 现代食品科技, 2022, 38(4): 282-291.
- [5] 张伟伟, 宋平, 李婉珍, 等. 马蹄皮和陈皮资源化利用及果皮总黄酮协同抗菌抗氧化活性研究[J]. 农业与技术, 2021, 41(11): 15-19.
- [6] 刘丽娜, 徐玉娟, 肖更生, 等. 不同年份陈皮黄酮成分分析及抗氧化活性评价[J]. 南方农业学报, 2020, 51(3): 623-629.
- [7] 钟桂云, 郑晓瑞. 新会陈皮黄酮类化合物的提取及其杀菌抗肿瘤活性研究[J]. 云南化工, 2020, 47(8): 65-66.

- [8] 李俊健,林锦铭,高杰贤,等. 陈皮挥发油提取、成分分析及应用的研究进展[J]. 中国调味品, 2021, 46(8): 169-173.
- [9] DI CAGNO R, CODA R, DE ANGELIS M, et al. Exploitation of vegetables and fruits through lactic acid fermentation[J]. Food Microbiol, 2013, 33(1): 1-10.
- [10] 崔欣悦,凌空,周明,等. 乳酸菌发酵柑橘皮的工艺研究及优化[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(8): 126-133.
- [11] 黄艳. 乳酸菌发酵对山楂浆品质的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2019.
- [12] LI P, TIAN W N, JIANG Z, et al. Genomic characterization and probiotic potency of *Bacillus* sp. DU-106, a highly effective producer of *L*-lactic acid isolated from fermented yogurt [J]. Front Microbiol, 2018, 9: 2216.
- [13] TIAN W N, DAI L W, LU S M, et al. Effect of *Bacillus* sp. DU-106 fermentation on *Dendrobium officinale* polysaccharide: Structure and immunoregulatory activities [J]. Int J Biol Macromol, 2019, 135: 1034-1042.
- [14] HUANG J Z, XIAO N, SUN Y Y, et al. Supplementation of *Bacillus* sp. DU-106 reduces hypercholesterolemia and ameliorates gut dysbiosis in high-fat diet rats [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2021, 105(1): 287-299.
- [15] LAI Y J, CHEN S M, LUO P H, et al. Dietary supplementation of *Bacillus* sp. DU106 activates innate immunity and regulates intestinal microbiota in mice [J]. J Funct Foods, 2020, 75: 104247.
- [16] 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中总酸的测定: GB 12456—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 1-3.
- [17] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定: GB 5009. 33—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 4-9.
- [18] 任亭, 刘玉凌, 彭玉梅, 等. 复合菌种对青菜头泡菜品质的影响[J]. 食品科技, 2020, 45(1): 29-35.
- [19] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品污染物中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 9-10.
- [20] 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.
- [21] KATO H, RHUE M R, NISHIMURA T. Role of free amino acids and peptides in food taste[M]. Washington: American Chemistry Society, 1989: 158-174.
- [22] VAN KRANENBURG R, KLEEREBEZEM M, VAN HYLCKAMA VLIEG J, et al. Flavour formation from amino acids by lactic acid bacteria: Predictions from genome sequence analysis[J]. Int Dairy J, 2002, 12(2/3): 111-121.
- [23] 周琦, 易鑫, 欧阳祝, 等. 气质联用结合多元分析法比较甜橙汁与宽皮柑橘汁的香气成分差异[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(1): 250-258.
- [24] 罗政, 郭媛媛, 陈飞平, 等. 广陈皮原料茶枝柑与其他典型柑橘成分差异分析[J]. 热带作物学报, 2019, 40(1): 174-179.
- [25] TÁBUA M C M, SANTIAGO W D, MAGALHÃES M L, et al. Identification of volatile compounds, quantification of glycerol and trace elements in distilled spirits produced in Mozambique[J]. J Food Sci Technol, 2020, 57(2): 505-512.

(收稿日期: 2022-07-11 编辑: 田苗)