

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240304001

圆根酸菜风味成分分析

赖海梅^{1,2}, 颜朗¹, 王雅利², 杨梦露², 黄玉立², 曾雪晴², 梅源²,
朱永清², 葛黎红³, 赵楠^{2*}

[1. 西昌学院攀西特色作物研究与利用四川省重点实验室, 西昌 615000; 2. 四川省农业科学院农产品加工研究所 (四川省农业科学院食物与营养健康研究所), 成都 610021; 3. 四川师范大学生命科学学院, 成都 610066]

摘要: **目的** 研究川西地区传统圆根酸菜风味成分。**方法** 采用高效液相色谱法和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱技术测定圆根酸菜的有机酸和挥发性物质。**结果** 圆根酸菜中共检测出5种有机酸, 乙酸和乳酸是主要有机酸。乙酸风味强度值最高, 对酸菜呈味贡献最大, 其次是乳酸和琥珀酸。此外, 苹果酸和柠檬酸也是影响圆根酸菜呈味贡献的重要因素。圆根酸菜中共检测到挥发性物质263种, 主要包括酮类、酯类、醛类、酸类和醇类。44种挥发性物质是所有样品共有的, 占挥发性物质含量的76.07%~88.19%。5-羟甲基糠醛和4-丙基苯酚是主要的挥发性物质, 分别占挥发性物质含量的33.4%和28.1%。**结论** 圆根酸菜挥发性物质种类和含量存在较大差异, 5-羟甲基糠醛和4-丙基苯酚可以作为区分圆根酸菜品质的重要指标。

关键词: 圆根酸菜; 气相色谱-质谱法; 有机酸; 挥发性物质

Analysis of the flavor components in round-root Suancai

LAI Hai-Mei^{1,2}, YAN Lang¹, WANG Ya-Li², YANG Meng-Lu², HUANG Yu-Li²,
ZENG Xue-Qing², MEI Yuan², ZHU Yong-Qing², GE Li-Hong³, ZHAO Nan^{2*}

[1. The Open Project Program of Panxi Crops Research and Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Xichang University, Xichang 615000, China; 2. Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Sichuan Academy of Agricultural Sciences (Institute of Food and Nutrition Health, Sichuan Academy of Agricultural Sciences), Chengdu 610021, China; 3. College of Life Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China]

ABSTRACT: Objective To study the flavor components of traditional round-root Suancai in western Sichuan. **Methods** High performance liquid chromatography and headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry were performed to investigate the flavor characteristics (organic acids and volatile compounds) of round-root Suancai. **Results** Lactic acid and acetic acid were dominant among the 5 kinds of identified organic acids. Acetic acid had the highest flavor intensity and contributed the most to the flavor of Suancai, followed by lactic acid and succinic acid. In addition, malic acid and citric acid were also important factors affecting the flavor contribution of Suancai. A total of 263 volatile compounds were detected, in which ketones, esters, aldehydes, acids, and alcohols were the predominant. There were 44 kinds of shared compounds among all the

基金项目: 攀西特色作物研究与利用四川省重点实验室2022年度开放基金项目(SZKF2214)、国家自然科学基金项目(32001668)

Fund: Supported by the Open Project Program of Panxi Crops Research and Utilization Key Laboratory of Sichuan Province (SZKF2214), and the National Natural Science Foundation of China (32001668)

*通信作者: 赵楠, 博士, 副研究员, 主要研究方向为发酵食品中微生物与功能物质研究。E-mail: demonzn1115@163.com

*Corresponding author: ZHAO Nan, Ph.D, Associate Professor, Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Sichuan Academy of Agricultural Sciences (Institute of Food and Nutrition Health, Sichuan Academy of Agricultural Sciences), No.60, Shizi Road, Jinjiang District, Chengdu 610021, China. E-mail: demonzn1115@163.com

samples, which accounting for 76.07%–88.19%. 5-Hydroxymethylfurfural (33.4%) and 4-propyl phenol (28.1%) were the typical volatile compounds of round-root Suancai. **Conclusion** There are some differences in the types and relative content of round-root Suancai, and 5-hydroxymethylfurfural and 4-propyl phenol can be used as an important index to distinguish the quality of round-root Suancai.

KEY WORDS: round-root Suancai; gas chromatography-mass spectrometry; organic acid; volatile compounds

0 引言

酸菜是一种传统的发酵食品,距今已有上千年历史,其口感脆嫩,滋味酸爽,不仅能促进胃肠道蠕动,帮助消化,而且还具有调节胃肠道微生态、降低胆固醇和预防癌症等生理功能^[1]。制作酸菜是源于对蔬菜的保存,我国很多地区都有适合当地特色的酸菜加工工艺^[2]。圆根酸菜,又叫彝族酸菜,是我国甘肃、陕西以及四川的高寒山区特有的一种传统蔬菜发酵食品。传统圆根酸菜以生长在海拔 1500 m 以上的圆根萝卜为原料,取其茎叶,用沸水略煮后放入发酵容器中,然后浇上冷开水浸泡,也可以加入少量的老酸水,密封发酵 3~5 d,捞出后自然风干而成^[3]。当地特殊的高寒环境使得周围环境腐败菌少,因而圆根酸菜能够在不添加食盐的条件下自然发酵,形成了其独有的口感和风味,深受各民族人民喜爱。

新世纪以来,随着人民消费升级和对食品安全、食品营养健康要求的新变化,人民对发酵食品的需求更加多元化,对健康、无添加剂、低盐发酵食品的需求急剧增加,引起了人民对圆根酸菜的关注,圆根酸菜产业面临新的发展机遇。在面向人民生命健康的大背景下,营养健康是“十四五”期间食品行业的主旋律,也是市场的迫切需求,圆根酸菜作为益生菌、益生元以及后生元的天然载体,具有开发为健康功能食品的巨大潜力。

目前市售的圆根酸菜大多采用的是家庭小作坊式生产,对蔬菜原料、发酵工艺无统一标准,使得酸菜风味品质不稳定^[2]。目前关于圆根酸菜的研究集中在发酵工艺改善^[4]和优良乳酸菌的筛选^[3],而关于圆根酸菜风味成分的研究鲜见报道。本研究选择 6 份川西地区传统特色圆根酸菜,采用高效液相色谱法 (high performance liquid

chromatography, HPLC)和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)对酸菜中的有机酸和挥发性物质进行分析,以期圆根酸菜的风味和品质提升提供客观、科学的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料

圆根酸菜样品:购于四川省西昌市大型农贸市场不同零售商的圆根酸菜。传统圆根酸菜生产工艺:新鲜的圆根萝卜清洗干净,取下茎叶室温下滤干水分,将圆根萝卜的茎叶放入沸水漂烫 3~5 min,捞出茎叶冷却后放入装有冷开水的发酵罐中,密封发酵 3~5 d,捞出发酵好的酸菜置于晾晒架上晒干,此即为传统圆根酸菜。圆根酸菜样品信息见表 1。

1.1.2 标准品与试剂

乳酸、苹果酸、草酸、乙酸、琥珀酸、柠檬酸、辛酸甲酯标准品(色谱纯,上海源叶生物公司); 16 种正构烷烃混标(C7~C22, 1000 mg/L, 基质为正己烷,北京普天同创生物科技有限公司); 氢氧化钠、浓硫酸、浓盐酸、葡萄糖、硝酸银、氯化钠、铬酸钾、酚酞、硝酸、乙醇、苯酚化学试剂(分析纯,成都科隆化学品公司)。

1.2 设备

Metrohm 855 电位滴定仪(瑞士万通公司); 1260 高效液相色谱仪、Intuvo 9000 GC-5977B GC-MS、DB-WAX 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Agilent 公司); 57328-U 50μm CAR/PDMS/DVB 固相微萃取

表 1 圆根酸菜样品信息

Table 1 Sample information of round-root Suancai

样品编号	原料类型	采集地	状态	来源	生产批次
T3	圆根萝卜(茎叶)	西昌市	室温晒干	零售商 a	2022 年冬季
T4	圆根萝卜(茎叶)	西昌市	室温晒干	零售商 b	2022 年冬季
T5	圆根萝卜(茎叶)	西昌市	室温晒干	零售商 c	2022 年冬季
T11	圆根萝卜(茎叶)	西昌市	室温晒干	零售商 d	2022 年冬季
T13	圆根萝卜(茎叶)	西昌市	室温晒干	零售商 e	2022 年冬季
T19	圆根萝卜(茎叶)	西昌市	室温晒干	零售商 f	2022 年冬季

萃取头(美国 Supelco 公司); Aminex® HPX-87H 色谱柱(300 mm×7.8 mm, 9 μm, 美国 Bio-Rad 公司); DHG-9075A 立式鼓风干燥箱(无锡玛瑞特科技有限公司); EX124ZH 型电子天平(精度 0.1 mg, 中国上海奥豪斯仪器有限公司); Royalstar 粉碎机(中国合肥荣事达小家电有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 理化指标测定

总酸采用 GB 12456—2021《食品安全国家标准 食品中总酸的测定》中的 pH 计电位滴定法进行测定;水分含量采用 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》中第一法直接干燥法进行测定;盐含量采用 GB 5009.44—2016《食品安全国家标准 食品中氯化物的测定》中第三法直接滴定法进行测定;总糖采用 GB/T 15672—2009《食用菌中总糖含量的测定》进行测定。

1.3.2 有机酸测定

(1)样品提取

称取粉碎的酸菜样品 2.000 g, 置于 250 mL 烧杯中, 加入 50 mL 蒸馏水, 混匀, 超声提取 20 min, 转移到 100 mL 容量瓶, 定容, 用定性滤纸过滤, 滤液经 0.22 μm 滤膜过滤至 2 mL 进样瓶中, 待上机测定。

(2)色谱条件

色谱条件参考文献[5]: 流动相为 0.005 mol/L 硫酸;流速为 0.6 mL/min;柱温为 35°C;进样量为 5 μL;紫外检测器波长为 215 nm。有机酸标准曲线见表 2。

表 2 有机酸标准曲线
Table 2 Standard curves of organic acids

标准品	标准曲线	r^2	线性范围 (/mg/mL)
琥珀酸	$Y=0.0036X+0.0058$	0.9999	0.03~3.00
柠檬酸	$Y=0.002X-0.0021$	1.0000	0.03~3.00
乙酸	$Y=0.002X+0.0018$	1.0000	0.06~6.00
草酸	$Y=0.0002X+0.0011$	1.0000	0.005~0.25
乳酸	$Y=0.003X+0.0058$	0.9999	0.02~2.00
苹果酸	$Y=0.0024X+0.0015$	1.0000	0.03~3.00

1.3.3 挥发性物质测定

采用 HS-SPME-GC-MS 测定圆根酸菜挥发性成分^[6]。

(1)色谱条件

GC 条件: 色谱柱为 DB-WAX 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。升温程序: 初始温度为 40°C, 以 10°C/min 升温到 75°C; 以 5°C/min 升温到 94°C 并保持 5 min; 以 5°C/min 升温到 110°C 并保持 3 min; 以 3°C/min 升温到 122°C 并保持 3 min; 最后以 6°C/min 升温到 200°C 并保持 5 min。MS 条件: 电子离子源(electron impact ionization source, EI),

电子能量 70 eV, 离子源温度: 230°C; 接口温度: 250°C; 扫描范围 m/z : 55~350。采用不分流进样模式; 进样口温度为 250°C; 载气为 He; 载气流速为 1.2 mL/min。

(2)定性和定量分析

色谱峰对应的质谱与 NIST17 谱库检索对比, 保留匹配度大于 70% 的匹配结果, 同时计算化合物保留指数, 并与 NIST17 数据库中的保留指数(retention indices, RI)进行比对, 对挥发性物质进行定性分析, 得到各样品挥发性物质。C7~C22 正构烷烃混合标准溶液按 1.3.3 (1)进行测定, 保留时间见表 3, 保留指数计算公式见式(1):

$$RI_x = 100 \times z + 100 \times \frac{RT_x - RT_z}{RT_{z+1} - RT_z} \quad (1)$$

式(1)中, z 化合物中碳原子的个数; RI_x 化合物 x 的保留指数(x 在正构烷烃 z 和 $z+1$ 之间馏出); RT_z 碳数为 z 的正构烷烃的保留时间; RT_{z+1} 碳数为 $z+1$ 的正构烷烃的保留时间。

表 3 C7~C22 正构烷烃保留时间
Table 3 C7-C20 *n*-alkane retention times

正构烷烃碳个数	保留时间/min
7	4.8012
8	8.6000
9	11.4700
10	15.0000
11	18.6700
12	22.3300
13	25.7300
14	29.0700
15	32.5900
16	36.0636
17	39.5372
18	43.0108
19	46.4844
20	49.9580
21	53.4316
22	56.9052

采用辛酸甲酯溶液为内标进行半定量分析, 计算出各挥发性组分的质量浓度, 计算公式见式(2):

$$C_x = \frac{A_x \times M_i}{A_i \times M_x} \quad (2)$$

式(2)中, C_x 某一挥发性风味物质的浓度(mg/kg); A_x 某一挥发性风味物质的峰面积; A_i 内标物(辛酸甲酯)的峰面积; M_x 样品质量(g); M_i 内标质量(mg)。

1.4 数据处理

采用 Excel 2010 对数据进行预处理, 并使用 SPSS 20.0 软件对数据进行统计分析, $P < 0.05$ 为显著性差异; 使用 Graphpad Prism v9.0.0.121 软件绘制柱状图; 使用美吉生物云工具 (<https://cloud.majorbio.com/page/tools/>) 绘制气泡图和韦恩图。

风味强度值的计算^[7]: 根据 Stevens 的风味生理学和 Morton Mailgaard 的风味阈值学说风味强度值, 计算公式见式(3):

$$R = \frac{S}{T} \quad (3)$$

式(3)中, R 代表风味强度值(FU); S 代表相应风味组分浓度(g/kg); T 代表化合物的阈值(g/L)。

2 结果与分析

2.1 圆根酸菜理化特性分析

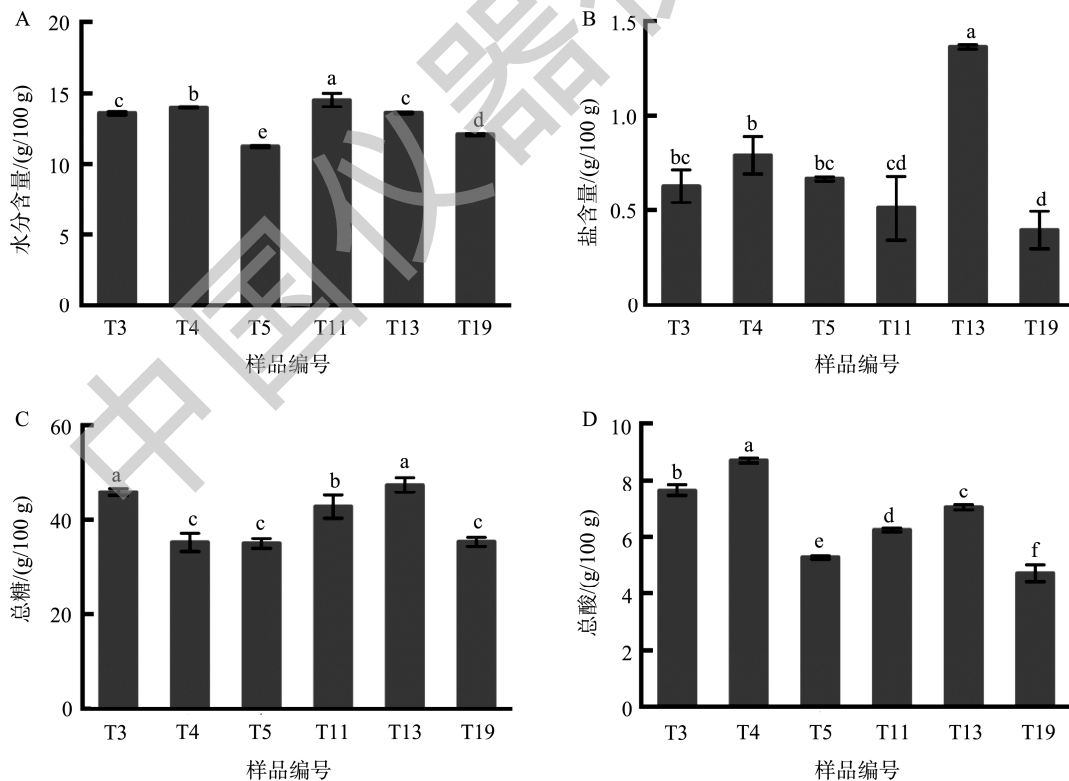
圆根酸菜的加工工艺类似于无盐酸菜^[8]、东北酸菜^[9]等传统发酵酸菜, 但略有不同, 发酵中不加入食盐, 最终成品为干酸菜。研究表明干制菜的水分含量为 14%~20%, 一般的细菌、酵母菌及霉菌均不能生长, 可以长期保存^[10]。本研究中圆根酸菜水分含量为 11.2~14.5 g/100 g (图 1A), 表明酸菜水分含量达到可以长期保存的要求。如图 1B 所示, 圆根酸菜盐含量较低, 为 0.4~1.4 g/100 g, 这与 LIU 等^[9]对

无盐酸菜的研究结果一致。

如图 1C 所示, 圆根酸菜总糖含量较高, 为 35.1~47.4 g/100 g。总酸的含量决定了酸菜中酸味物质的多少, 也是评价酸菜发酵品质的重要指标^[11]。如图 1D 所示, 圆根酸菜总酸为 4.73~8.71 g/100 g, 这与干燥东北酸菜^[12]中总酸结果相似。

2.2 圆根酸菜有机酸分析

酸味是酸菜滋味中最基本的元素, 主要来源于乳酸菌代谢产生的乳酸等有机酸^[13]。研究表明, 酸菜中的每种有机酸呈现的酸味特征不同, 单一的有机酸口味比较寡淡, 多种有机酸的共同作用能够赋予酸菜更加复合和协调的风味^[14]。本研究对圆根酸菜样品中的 6 种有机酸进行检测, 共检测到 5 种有机酸, 分别为柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、乳酸和乙酸, 有机酸总量为 187.56~491.34 g/kg (图 2), 远远高于东北酸菜^[14]、无盐酸菜^[9]、四川泡菜^[15]中有机酸含量, 结合图 1A 中水分的结果, 表明有机酸的差异可能也是由圆根酸菜水分含量低引起的。圆根酸菜有机酸组成以乳酸和乙酸为主, 乳酸含量为 74.89~113.82 g/kg, 这与董晶寅等^[16]对干燥酸菜的研究结果相似; 而乙酸含量为 34.83~350.90 g/kg, 却是董晶寅等^[16]报道的乙酸含量的 2.45 倍, 这可能是由发酵工艺及蔬菜品种的差异。此外圆根酸菜中的琥珀酸含量较高, 平均含量为 21.81~39.64 g/kg, 这与 TANG 等^[8]、ZHAO 等^[5]研究结果中琥珀酸含量低也存在较大差异。



注: A 为水分含量, B 为盐含量, C 为总糖, D 为总酸; 不同小写字母表示组间具有显著差异, $P < 0.05$; T3、T4、T5、T11、T13、T19 代表不同来源的圆根酸菜样品。

图 1 圆根酸菜水分含量, 盐含量, 总糖和总酸分析结果

Fig.1 Analysis results of water content, salt content, total sugar and total acid in round-root Suancai

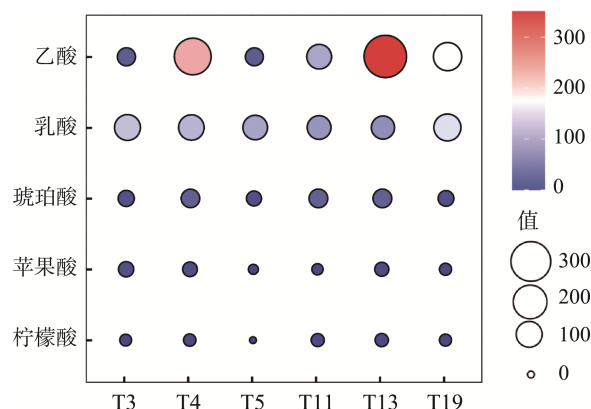


图 2 圆根酸菜有机酸测定结果气泡图

Fig.2 Bubble diagram of organic acid in round-root Suancai

通常情况下某物质的风味强度值大于 1 FU 时, 认为其对酸菜的呈味具有重要贡献, 而风味强度值小于 1 FU 时, 则认为该物质对酸菜呈味贡献不大, 仅起辅助作用, 因而可以通过风味强度值的大小确定酸菜中物质的呈味贡献^[17]。圆根酸菜风味强度值计算结果如表 4 所示, 乙酸风味强度值最高, 平均风味强度值达 122.98 FU, 对酸菜呈味贡献最大, 其次是乳酸(35.55 FU)和琥珀酸(13.15 FU)。此外, 除 T5 样品外, 苹果酸和柠檬酸的平均风味强度值均大

于 1 FU。结果表明乙酸、乳酸、琥珀酸、苹果酸和柠檬酸这 5 种有机酸均是影响圆根酸菜呈味的重要因素, 多种有机酸的呈味贡献能够赋予圆根酸菜协调的风味^[14]。马艺茨等^[14]对东北酸菜的有机酸研究表明乳酸在东北酸菜呈味中起到主导作用, 与本研究结果存在差异, 可能是由于发酵工艺及原料品种不同引起的。

2.3 圆根酸菜挥发性物质分析

2.3.1 圆根酸菜挥发性物质定性分析

采用 HS-SPME-GC-MS 对圆根酸菜挥发性物质进行分析, 圆根酸菜共检测出挥发性物质 263 种, 每份酸菜样品中挥发性物质种类为 112~135 种, 主要包括: 酮类 46 种、酯类 36 种、醛类 34 种、醇类 26 种、酸类 23 种、烃类 17 种、胺类 14 种、腈类 12 种、吡嗪类 12 种等(图 3)。从挥发性物质种类来看, 酮类、酯类、醛类、醇类和酸类是主要的挥发性物质, 这与 LIU 等^[9]对南风无盐酸菜的研究结果一致。

2.3.2 圆根酸菜挥发性物质定量分析

圆根酸菜挥发性物质含量为 8.58~11.28 mg/kg(图 4), 其中, 醛类是含量最多的化合物, 含量为 3.42~4.73 mg/kg, 占挥发性物质总量的 36.55%~46.66%。其次, 为酚类物质含量为 1.28~3.56 mg/kg, 占挥发性物质的 15.75%~32.66%。

表 4 圆根酸菜有机酸风味强度值(FU)

Table 4 The flavor intensity value FU of organic acid in round-root Suancai (FU)

有机酸种类	阈值/(g/L)	T3	T4	T5	T11	T13	T19
柠檬酸	3.1 ^[6]	2.21	2.76	0.00	3.47	3.68	2.53
苹果酸	5 ^[6]	3.96	3.47	0.58	1.08	2.93	1.55
琥珀酸	2.3 ^[6]	10.41	16.56	8.19	17.08	17.16	9.48
乳酸	2.6 ^[6]	38.98	37.39	33.79	30.53	28.81	43.78
乙酸	1.2 ^[6]	29.69	206.29	29.03	73.85	292.41	106.62

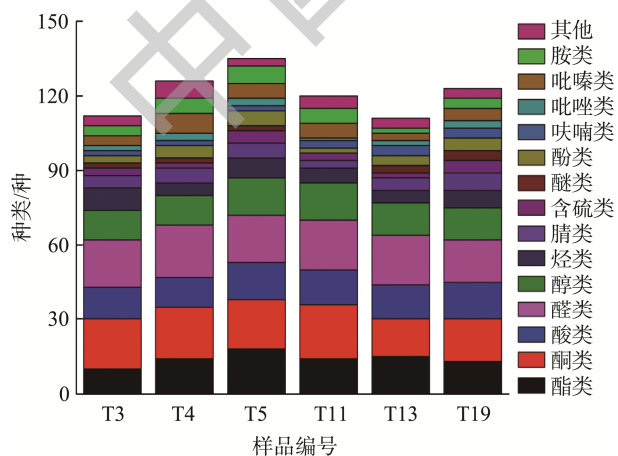


图 3 圆根酸菜挥发性风味物质种类

Fig.3 Types of volatile flavor compounds in round-root Suancai

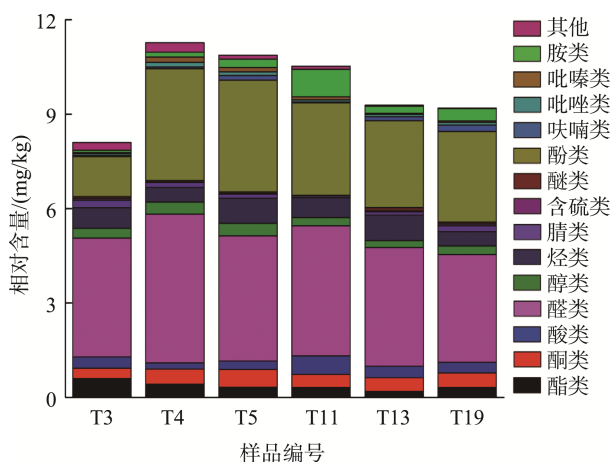


图 4 圆根酸菜挥发性风味物质含量

Fig.4 Content of volatile flavor compounds in round-root Suancai

醛类和酚类是含量最多的挥发性物质,这与不同产地和不同品种发酵辣椒^[18]、无盐酸菜^[8]、东北酸菜^[14]的研究结果不同,可能是由于圆根酸菜的原料品种、发酵工艺及当地特殊的地理环境不同引起的。

2.3.3 圆根酸菜挥发性物质共有物质分析

通过韦恩分析,对酸菜的共有物质进行分析,从图 5 可以看出,圆根酸菜共同检出的挥发性物质种类有 44 种,占挥发性物质总量的 76.07%~88.19%,包括:酸类 10 种、醛类 9 种、酮类 5 种、醇类 5 种、酯类 5 种。此外,每份圆根酸菜独有的挥发性物质种类为 10~24 种,表明不同来源的酸菜各具特色,这可能是由原料品种、发酵工艺的不同造成的。这与罗文珊等^[19]对不同芥菜品种的酸菜的挥发性物质研究结果相似。

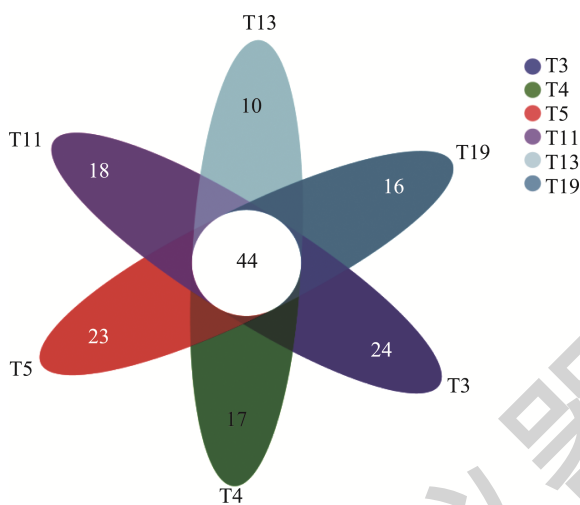


图 5 圆根酸菜挥发性风味物质韦恩图
Fig.5 Venn diagram of volatile flavor compounds in round-root Suancai

醛类化合物主要来源于不饱和脂肪酸氧化分解,阈值低,对酸菜风味影响大,具有花香、清香、果香和坚果香^[1]。本研究中,9 种醛类化合物在所有酸菜中均检出,分别为 2-吡咯甲醛、苯甲醛、N-甲基-2-吡咯甲醛、2,2-二甲基戊醛、(E,E)-2,4-己二烯醛、3-异丙基苯甲醛、 α -环柠檬醛、2-甲基苯甲醛和 5-羟甲基糠醛,约占醛类物质的 96.2%。5-羟甲基糠醛是含量最高的挥发性物质,也是含量最高的醛类物质,占醛类物质的 73.48%~89.87%。5-羟甲基糠醛主要来源于糖类的焦糖化反应、美拉德反应或磺基转移酶转化作用,广泛存在于发酵食品中^[20]。5-羟甲基糠醛具有一定的毒性,严重时可损伤人体骨骼肌、肾脏等器官,可作为食品质量安全的重要指标^[21]。有学者建议 5-羟甲基糠醛每人每日摄入量应控制在 30~150 mg^[22]。本研究中圆根酸菜中 5-羟甲基糠醛含量约为建议摄入限量的 11%,正常食用圆根酸菜不会对人体健康造成不良影响。因此,在圆根酸菜的工业化生产中,应采取适当措施控制煮制后

的美拉德反应,如煮制结束后将圆根菜迅速放入冷开水中降温,减少美拉德反应,进而降低圆根酸菜中 5-羟甲基糠醛的含量,并建议将 5-羟甲基糠醛作为评价圆根酸菜品质的重要指标,规范圆根酸菜的工业化生产,提高圆根酸菜品质。

酚类物质主要来源于圆根萝卜原料中的木质素,经过微生物的发酵形成^[23]。4-丙基苯酚在所有酸菜中均有检出的唯一的酚类物质,也是含量最高的酚类物质,占酚类物质的 95%以上,具有中药香、苯酚香,且具有抗菌抑菌作用,对于圆根酸菜的长期保存具有重要意义。张明明等^[24]研究表明 4-丙基苯酚对黄曲霉具有良好的抑制作用,且抑菌作用显著优于山梨酸。本研究中 4-丙基苯酚含量达 1.02~3.60 mg/kg,可能对于圆根酸菜的长期保存具有一定作用。此外,在今后的研究中可以对 4-丙基苯酚的代谢途径进行研究,找到其代谢相关的微生物,通过调控相关微生物的生长,精准调控 4-丙基苯酚的生成,在不添加化学防腐剂的条件下,延长圆根酸菜保质期。

酸类化合物主要来源于蔬菜原料,微生物代谢,或作为食品防腐剂外源添加^[13]。本研究中有 10 种酸类是所有酸菜均有检出的,分别为丙酸、辛酸、巴豆酸、正戊酸、2-甲基丁酸、乙酰丙酸、反式-3-己烯酸、正癸酸、氢化肉桂酸和脱氢乙酸,约占酸类物质的 76.7%,是主要的酸类物质。正癸酸是含量最高的酸类物质,约占酸类物质的 32.7%。其次为反式-3-己烯酸,约占酸类物质的 10.4%,具有浓烈的果味。脱氢乙酸常作为防腐剂被广泛添加于发酵食品中,是一种安全的食品防腐剂。圆根酸菜中脱氢乙酸的含量为 0.0015~0.0064 mg/kg,低于 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》对食品添加剂使用的规定,脱氢乙酸作为防腐剂最低限量 0.3 g/kg。

酯类化合物具有芳香气味,通常来源于羧酸和醇类的酯化作用^[25]。本研究中有 5 种酯类物质在所有酸菜中均有检出,分别为 2-苯基乙基异硫代氰酸酯、棕榈酸甲酯、甲基丁二酸二甲酯、3-丁烯基异硫氰酸酯和 DL-泛酰内酯,具有蜡香和甜香。棕榈酸甲酯是酸菜中含量最高的酯类物质,约占酯类物质的 18.0%。棕榈酸甲酯在发酵食品中较为普遍,主要来源于植物原料,具有油性蜡质鸢尾草气味^[26]。3-丁烯基异硫氰酸酯的含量仅次于棕榈酸甲酯,约占酯类物质的 13.8%,具有果香和强烈的辛辣风味。异硫氰酸酯类是萝卜等十字花科植物特有的挥发性成分,阈值低,具有令人愉悦的香味^[15]。

醇类化合物是发酵酸菜重要的挥发性成分,具有愉快的发酵香气,但其阈值较大,对酸菜风味影响大^[27]。本研究中所有酸菜均检出的醇类物质有 5 种,分别为苯乙醇、氨基丁二醇、2,7-辛二烯-1-醇、1-辛烯-3-醇和 5-甲基-2-呋喃甲醇,约占醇类物质的 79.3%,是酸菜中的主要醇类物质。本研究中苯乙醇是含量最高的醇类物质,占醇类

物质的 13.91%~52.36%。苯乙醇具有发酵香气,可来源于酸菜发酵过程中酵母菌等微生物的代谢^[28],也可来源于蔬菜本身,在多种发酵白酒^[23]、果酒^[23]、郫县豆瓣^[18]、果醋^[6]、酱腌菜^[13]、豆酱^[29]中均有检出,同时在南京酱牛肉^[17]中也有检出。1-辛烯-3-醇主要来源于亚油酸的氧化^[28],具有蘑菇风味、豆腥风味。5-甲基-2-呋喃甲醇来源于氨基酸的Strecker降解反应,具有烧烤香^[28]。

酮类化合物是不饱和脂肪氧化的产物,具有花香和果香味,对发酵酸菜的风味贡献小^[29]。本研究中所有酸菜均有检出的5种酮类物质分别为2-吡咯乙酮、2,5-辛二酮、香叶基丙酮、丙酮和苯丙酮,具有微弱的烧烤香、甜香、玫瑰香、新鲜的花香。此外,本研究中有50%的酸菜样品检出川芎嗪物质,可能来源于原料加热煮制阶段的美拉德反应,具有咖啡、坚果等烘烤香气^[30],在白酒^[31]、固态食醋^[32]中均有报道,在酸菜中为首次报道。

3 结 论

本研究通过 HPLC 和 HS-SPME-GC-MS 技术分析川西地区传统圆根酸菜的风味成分。结果表明,乳酸和乙酸是圆根酸菜主要有机酸,且乙酸对酸菜呈味贡献最大,其次是乳酸和琥珀酸;圆根酸菜中共检出挥发性物质 263 种,其中有 44 种挥发性物质是所有酸菜共有的,包括 10 种酸类、9 种醛类、5 种酮类、5 种酯类、5 种醇类。此外每份酸菜样品独有的挥发性物质种类为 12~24 种。5-羟甲基糠醛是含量最多的挥发性物质,可以作为评价圆根酸菜品质的重要指标;其次是 4-丙基苯酚,可以作为绿色天然防腐剂的原材料。此外,圆根酸菜中首次报道检出了川芎嗪,具有咖啡、坚果等烘烤香气。该研究结果为提升圆根酸菜的风味和品质提供一定的理论依据。

参考文献

- [1] SHANG ZX, YE Z, LI MQ, *et al.* Dynamics of microbial communities, favor, and physicochemical properties of pickled chayote during an industrial-scale natural fermentation: Correlation between microorganisms and metabolites [J]. *Food Chem*, 2022, 377: 132004.
- [2] 邱亚利. 凉山彝族酸菜的制作工艺及旅游开发价值研究[J]. *食品研究与开发*, 2014, 35(19): 68-71.
QIU YL. Study on the technology and value of tourism development in Liangshan Yi Sauerkraut [J]. *Food Res Dev*, 2014, 35(19): 68-71.
- [3] 袁乐梅, 边名鸿, 李正涛, 等. 川西彝族传统酸菜汁中乳酸菌的分离鉴定与特性分析[J]. *中国调味品*, 2019, 44(2): 24-28.
YUAN LM, BIAN MH, LI ZT, *et al.* Isolation and identification of *Lactobacillus* of traditional Yi Sauerkraut juice in western Sichuan and analysis of its characteristics [J]. *China Cond*, 2019, 44(2): 24-28.
- [4] 欧阳灿, 徐文金, 李想, 等. 凉山彝族自治州无盐酸菜发酵工艺研究[J]. *黑龙江科学*, 2019, 10(10): 18-25.
OU YC, XU WJ, LI X, *et al.* Study on fermentation technology of Liangshan Yi nationality non-hydrochloric acid vegetables [J]. *Heilongjiang Sci*, 2019, 10(10): 18-25.
- [5] ZHAO N, GE LH, LAI HM, *et al.* Unraveling the contribution of pre-salting duration to microbial succession and changes of volatile and non-volatile organic compounds in Suancai (a Chinese traditional fermented vegetable) during fermentation [J]. *Food Res Int*, 2022, 159: 111673.
- [6] 汪冬冬, 鲍永碧, 管锐, 等. 温度对甘蓝泡菜发酵过程中风味的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(2): 233-240.
WANG DD, BAO YB, GUAN R, *et al.* Effect of temperature on the flavor of cabbage paocai during fermentation [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(2): 233-240.
- [7] LIU Q, TANG GY, ZHAO CN, *et al.* Antioxidant activities, phenolic profiles, and organic acid contents of fruit vigeegars [J]. *Antioxidants*, 2019, 8(4): 78.
- [8] TANG Y, CHEN G, WANG D, *et al.* Effects of dry-salting and brine-pickling processes on the physicochemical properties, nonvolatile flavour profiles and bacterial community during the fermentation of Chinese salted radishes [J]. *LWT*, 2022, 157: 113084.
- [9] LIU Z, LI J, HUANG T, *et al.* Comparison of the bacterial communities in home-made Nanfeng yancai with and without salt [J]. *Food Res Int*, 2019, 125: 108509.
- [10] 袁振远. 水分活性与食品保存[J]. *国外食品技术*, 1980, (8): 34-36.
YUAN ZY. Water activity and food preservation [J]. *For Food Technol*, 1980, (8): 34-36.
- [11] 王丙东, 卫博慧, 李楠, 等. 不同发酵方式下甘蓝泡菜中有机酸的 HPLC 分析[J]. *中国酿造*, 2018, 37(9): 175-180.
WANG RD, WEI BH, LI N, *et al.* Organic acids analysis of cabbage pickles with different fermentation process by HPLC [J]. *China Brew*, 2018, 37(9): 175-180.
- [12] 易军鹏, 贺健, 李欣, 等. 微波真空冷冻干燥对酸菜品质及微生物活性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(3): 191-197.
YI JP, HE J, LI X, *et al.* Impact of microwave vacuum freeze-drying on the product characteristics and microbial viability of sauerkraut [J]. *Food Fer Ind*, 2022, 48(3): 191-197.
- [13] 唐丽, 赵雅娇, 魏雯丽, 等. 不同原料四川工业泡菜的风味成分分析[J]. *食品科技*, 2022, 3: 303-310.
TANG L, ZHAO YJ, WEI WL, *et al.* Analysis of flavor components in Sichuan industrial pickles with different raw materials [J]. *Food Sci Technol*, 2022, 3: 303-310.
- [14] 马艺炎, 孙波, 张宇, 等. 东北酸菜不同发酵时间有机酸变化及其对产品酸感的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(5): 45-50.
MA YY, SUN B, ZHANG Y, *et al.* Changes in organic acids at different fermentation time of Northeastern Sauerkraut and their effects on products sourness [J]. *Food Ferment Ind*, 2019, 45(5): 45-50.
- [15] XIAO YS, HUANG T, HUANG CL, *et al.* The microbial communities and flavour compounds of Jiangxi yancai, Sichuan paocai and Dongbei suancai: Three major types of traditional Chinese fermented vegetables [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2020, 121: 108865.
- [16] 董晶寅, 易军鹏, 李欣, 等. 微波真空冷冻干燥对酸菜风味的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(20): 51-58.
DONG JY, YI JP, LI X, *et al.* Effect of microwave vacuum freeze-drying on flavor of sauerkraut [J]. *Food Ferment Ind*, 2023, 49(20): 51-58.
- [17] WANG Y, LI C, LI L, *et al.* Application of UHPLC-Q/TOF-MS-based

- metabolomics in the evaluation of metabolites and taste quality of Chinese fish sauce (Yu-lu) during fermentation [J]. *Food Chem*, 2019, 296: 132–141.
- [18] 彭粲, 黄钧, 黄家全, 等. 不同产地和品种辣椒的特性差异分析[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(13): 159–167.
PENG C, HUANG J, HUANG JQ, *et al.* Analysis of characteristics of peppers of different origins and varieties [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(13): 159–167.
- [19] 罗文珊, 张艳, 徐玉娟, 等. 不同芥菜品种对发酵泡菜品质的影响规律[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(5): 43–55.
LUO WS, ZHANG Y, XU YJ, *et al.* Effects of different mustard varieties on the quality of fermented pickle [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2022, 38(5): 43–55.
- [20] 朱秀清, 雷文华, 黄雨洋, 等. 5-羟甲基糠醛在食品中的变化及其安全性研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(15): 4983–4991.
ZHU XQ, LEI WH, HUANG YY, *et al.* Research progress in changes of 5-hydroxymethylfurfural in food and its safety [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(15): 4983–4991.
- [21] ZHANG Z, CHEN Y, DENG P, *et al.* Research progress on generation, detection and inhibition of multiple hazards-acrylamide, 5-hydroxymethylfurfural, advanced glycation end products, methylimidazole-in baked goods [J]. *Food Chem*, 2023. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.137152
- [22] EDOARDO C, VINCENZO F. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2011, 44(4): 793–810.
- [23] 吴成林, 胡家艺, 张惟广, 等. 白酒风味物质研究进展及关键技术分析[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(3): 207–215.
WU CL, HU JY, ZHANG WG, *et al.* Research progress and key technology analysis of liquor flavor substances [J]. *Food Res Dev*, 2022, 43(3): 207–215.
- [24] 张明明, 马卫宾, 王冲, 等. 食品香料 4-丙基苯酚对黄曲霉菌的抑制作用研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2022, 43(4): 54–60.
ZHANG MM, MA WB, WANG C, *et al.* Study on the inhibitory effect of food flavor 4-propyl phenol on *Aspergillus flavus* [J]. *J Henan Univ Technol Nat Sci Ed*, 2022, 43(4): 54–60.
- [25] LI X, LIU D. Effects of wheat bran co-fermentation on the quality and bacterial community succession during radish fermentation [J]. *Food Res Int*, 2022, 157: 111229.
- [26] 谢雪华, 邱月, 王旭骅, 等. 基于 QDA 和 GC-MS 的热加工牛肉特征挥发性风味物质分析[J]. *中国食品学报*, 2023, 23(5): 301–310.
XIE XH, QIU Y, WANG XH, *et al.* Analysis of characteristic volatile flavor substances in thermally processed beef meats based on QDA and GC-MS methods [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2023, 23(5): 301–310.
- [27] LIU D, ZHANG C, ZHANG J, *et al.* Metagenomics reveals the formation mechanism of flavor metabolites during the spontaneous fermentation of potherb mustard (*Brassica juncea var. multiceps*) [J]. *Food Res Int*, 2021, 148: 110622.
- [28] 尹小庆, 汤艳燕, 杜木英, 等. 两种鲜辣椒发酵过程中香气特征及其差异分析[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(16): 266–274.
YIN XQ, TANG YY, DU MY, *et al.* Volatile aroma components and variation of two types of Zha-chilis during fermentation [J]. *Food Ferment Ind*, 2019, 45(16): 266–274.
- [29] 王嘉瑞, 李青卓, 胡文康, 等. 腊八豆挥发性风味物质的研究[J]. *中国调味品*, 2020, 45(3): 145–151.
WANG JR, LI QZ, HU WK, *et al.* Study on volatile flavor compounds fermented soybeans [J]. *China Cond*, 2020, 45(3): 145–151.
- [30] SHI X, ZHAO S, CHEN S, *et al.* Tetramethylpyrazine in Chinese Baijiu: Presence, analysis, formation, and regulation [J]. *Food Nutr*, 2022, 9: 1004435.
- [31] 王家东, 刘丹彤, 王馨宇, 等. 山西老陈醋酿造过程四甲基吡嗪形成规律及稳定性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 15(48): 62–68.
WANG JD, LIU DT, WANG XY, *et al.* The formation and stability of tetramethylpyrazine in the brewing process of Shanxi aged vinegar [J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 15(48): 62–68.
- [32] 刘丹彤, 孙建平, 张慧如, 等. 优良菌株组合发酵对醋醅中川芎嗪及其前体合成的影响[J]. *中国酿造*, 2022, 41(9): 55–60.
LIU DT, SUN JP, ZHANG HR, *et al.* Effect of fermentation with excellent strains combination on synthesis of ligustrazine and its precursor in Cupei [J]. *China Brew*, 2022, 41(9): 55–60.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



赖海梅, 硕士, 工程师, 主要研究方向为发酵蔬菜微生物资源挖掘及风味物质解析。
E-mail: 764113722@qq.com



赵楠, 博士, 副研究员, 主要研究方向为发酵食品中微生物与功能物质研究。
E-mail: demonzn1115@163.com