

自然发酵与接种发酵泡菜香气成分分析

蒋 丽, 王雪莹, 杨 洲, 蒋和体*

(西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

摘 要:采用固相微萃取(solid phase micro extraction, SPME)气相色谱-质谱联用(gas chromatograph-mass spectrometry, GC-MS)方法分析自然发酵与接种发酵泡菜的香气成分变化, 结果显示, 自然发酵和接种发酵的泡菜中分别检测鉴定出 60、62 种香气成分(其中有 29 种香气成分相同)。自然发酵泡菜中: 酯类 16 种, 占被测总峰面积的 44.75%; 醇类 15 种, 占 15.29%; 硫化物 2 种, 占 22.33%; 接种发酵泡菜中酯类 16 种, 占被检测总峰面积的 48.23%; 醇类 11 种, 占 5.17%; 硫化物 3 种, 占 33.66%。研究表明, 自然发酵和接种发酵泡菜的香气成分都以酯类和硫化物为主。与自然发酵相比, 接种发酵的发酵速度更快。

关键词: 泡菜; 香气成分; 自然发酵; 接种发酵

Analysis of Volatile Compounds in Pickles Produced by Inoculated or Natural Fermentation

JIANG Li, WANG Xue-ying, YANG Zhou, JIANG He-ti*

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The volatile compounds in pickles produced by inoculated fermentation or natural fermentation were isolated by solid phase micro-extraction (SPME) and analyzed by gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that 60 and 62 kinds of volatile compounds were detected in pickles resulting from inoculated fermentation and natural fermentation, respectively (29 were found in both pickles). In naturally fermented pickle, 16 kinds of esters, 15 kinds of alcohols and 2 kinds of sulfide were detected, accounting for 44.75%, 15.29% and 22.33% of total peak area, respectively. In pickle resulting from inoculated fermentation, 16 kinds of esters, 11 kinds of alcohols and 3 kinds of sulfides were detected, accounting for 48.23%, 5.17% and 33.66% of total peak area, respectively. This study revealed that esters and sulfide were the major compounds in pickles from both fermentation processes and that artificial inoculation resulted in faster fermentation in pickles.

Key words: pickle; volatile compounds; natural fermentation; inoculated fermentation

中图分类号: TS218

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)22-0276-04

泡菜是一种独特而历史悠久的大众化乳酸发酵蔬菜制品, 具有清淡爽口、开胃理气的特点^[1]。其原理是借助天然附着在蔬菜表面的有益微生物(主要是乳酸菌)或人工添加乳酸菌进行发酵产酸, 降低 pH 值; 同时利用食盐的高渗透压, 抑制其它有害微生物的生长, 经几天的发酵, 获得泡菜成品^[2]。泡菜中微生物种类繁多, 其中乳酸菌在发酵过程中扮演着重要的角色^[3], Lee 等^[4]从泡菜中分离出 31 株乳酸杆菌。

泡菜的香气是评价泡菜品质的重要指标之一, 直接关系到消费者对泡菜的选择。但是国内外对泡菜香气研究较少, 熊晓辉等^[5]对泡菜中的挥发性成分丁二酮进行了研究; 章献等^[6]采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用

(solid phase micro extraction-gas-chromatograph-mass spectrometry, SPME-GC-MS)对两种韩国泡菜中的风味物质进行分析鉴定; Lee^[7]、Kang^[8]等研究了韩国泡菜挥发性成分及其变化。本实验采用 SPME-GC-MS 法鉴定自然发酵和人工接种发酵泡菜中的香气成分差异, 为以后泡菜进一步研究、加工、风味分析提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

新鲜萝卜 重庆市北碚区天生路永辉超市。

植物乳酸菌菌种 中国工业微生物菌种保藏中心;

氢氧化钠(分析纯) 重庆川东化工(集团)有限公司; 邻苯

收稿日期: 2011-08-05

作者简介: 蒋丽(1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为现代食品加工理论与技术。E-mail: jianglinihao@163.com

* 通信作者: 蒋和体(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品工程。E-mail: jheti@126.com

二甲酸氢钾(分析纯) 成都科龙化工试剂厂。

pH-3C + /pHS-3C 智能酸度计 成都世纪方舟科技有限公司; 固相微萃取手柄、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头(二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷) 美国 Supelco 公司; GCMS-GP2010 气质联用仪 岛津国际贸易(上海)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 接种发酵泡菜制作工艺

菌种→一次扩大培养→二次扩大培养(接种量 2%)
接种↓或不接种

原料→清洗→晾干→切片→(白砂糖、盐、水的质量比为 1:4:100)泡菜水(菜与泡菜水质量比为 1:1)→室温(27℃左右)发酵→泡菜

1.2.2 pH 值及总酸测定^[9]

酸度计测定泡菜的 pH 值; 总酸测定参照 GB/T 12456—2008《食品中总酸的测定》。

1.2.3 香气分析^[10]

称取泡菜约 13g, 切碎后于水浴条件下研磨成浆, 准确称取 8.0000g 于 40mL 的萃取瓶中, 于 50℃ 水浴锅中加热平衡 15min 后, 使用 SPME 萃取头进行萃取。40min 后, 将萃取头插入 GC 进样口, 解析 5min。

1.2.4 GC 分析条件

色谱柱 Rtx-5MS 弹性石英毛细管柱(30.0m $\times$ 0.25mm, 0.25 μm); 离子源温度: 230.00℃, 接口温度: 250.00℃; 柱箱温度: 35.0℃, 进样温度: 250.00℃, 进样模式: 不分流; 载气为 He 气, 流速 1.0mL/min; 不分流进样。升温程序: 35℃, 保持 3min, 以 7℃/min 升至 150℃, 以 5℃/min 升至 230℃。

分析结果运用计算机谱库(NIST/WILEY)进行初步检索及资料分析, 再结合文献进行人工谱图解析, 确认香气物质的各个化学组成及相对含量。

2 结果与分析

2.1 泡菜发酵过程中 pH 值及总酸的变化

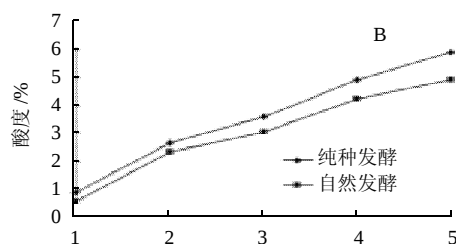
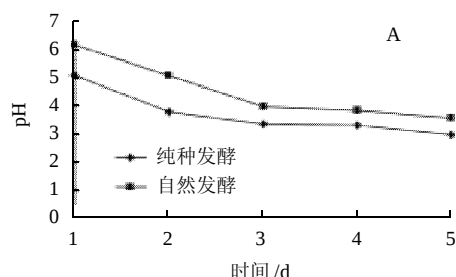


图1 接种发酵与自然发酵泡菜 pH 值(A)和总酸(B)的变化
Fig.1 pH (A) and total acids (B) change in pickles during natural fermentation and inoculated fermentation

由图 1 可看出, 自然发酵泡菜与接种发酵泡菜 pH 值、总酸变化趋势一致, 但接种发酵泡菜 pH 值下降速度快, 产酸快。结合陈功等^[11]关于泡菜的感官评定标准及泡菜的 pH 值和总酸指标, 接种发酵泡菜在第 3 天酸度适中, 感官评分最高, 第 4 天以后品质开始下降; 自然发酵泡菜在第 4 天酸度适中, 感官评分最高, 第 5 天品质开始下降。因此, 采用接种发酵用时较短, 从而降低生产成本、提高经济效益。

2.2 泡菜香气成分分析

将自然发酵与接种发酵泡菜处理用固相微萃取针头萃取香气成分, 在 GC-MS 上解析并分析, 得香气成分总离子图见图 2。

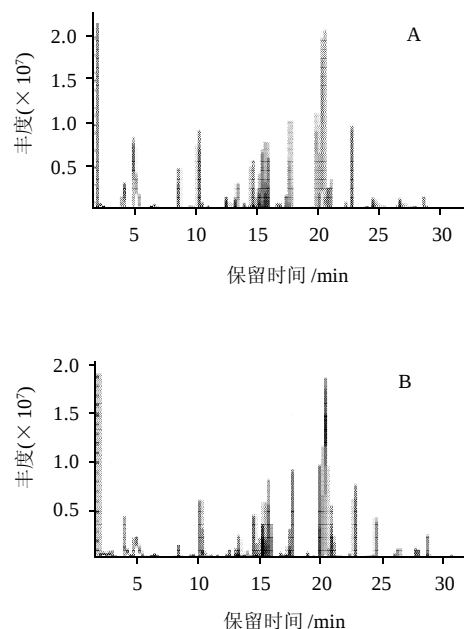


图2 自然发酵(A)和接种发酵(B)泡菜香气成分总离子图
Fig.2 Total ion chromatograms of volatile compounds in pickles resulting from natural fermentation (A) or inoculated fermentation (B)

将GC-MS的检测结果运用计算机谱库(NIST/WILEY)进行初步检索分析,再结合文献进行人工谱图解析,鉴别出泡菜香气物质的各个化学组成、保留时间及相对含量如表1、2所示。

表1 自然发酵泡菜香气成分及相对含量

Table 1 Volatile composition and contents in naturally fermented pickles

序号	保留时间/min	相对含量/%	名称
1	1.82	6.71	1-甲氧基-2-丙醇
2	2.89	0.03	二乙基醚
3	3.85	8.81	乙酸
4	4.35	0.01	丙酮醇
5	5.34	0.05	1,2-丙二醇
6	5.81	0.31	己醛
7	6.08	0.89	四氢噻吩
8	6.23	1.07	2,3-丁二醇
9	8.68	0.03	丁内酯
10	9.96	16.94	二甲基三硫
11	10.28	0.59	6-甲基-5-庚烯-2-酮
12	10.75	0.53	辛醛
13	11.33	0.08	2-乙基-己醇
14	11.39	0.19	1,2-异丙烯环丁烷
15	12.03	0.23	1-异硫氰酸基-3-甲基丁烷
16	12.11	0.07	3-甲基乙基硫醇磺酸酯
17	12.31	1.05	辛醇
18	12.91	1.15	戊基-异硫氰酸酯
19	13.01	0.18	甲氧基乙酸-2-十三烷酯
20	13.11	2.27	壬醛
21	13.20	0.03	2-乙基-己酸
22	13.33	0.06	苯乙醇
23	13.79	0.2	顺式二甲基-5-癸烯
24	13.96	0.27	1,2-二甲氧基苯
25	14.19	0.53	2,6-二壬二烯
26	14.35	4.25	4-甲基戊基异硫氰酸酯
27	14.56	1.75	1-壬醇
28	15.17	6.25	异硫氰酸己酯
29	15.34	2.35	癸醇
30	15.68	5.39	二甲基四硫
31	15.94	0.18	壬基环丙烷
32	16.09	0.03	2-甲基丁基环戊烷
33	16.26	0.12	橙花醇
34	16.68	0.86	1-癸醇
35	16.83	0.10	十八炔
36	16.89	0.08	甲基十一烷基醚
37	17.30	0.65	庚基异硫氰酸酯
38	17.43	0.17	肉豆蔻醛
39	17.53	9.90	3-甲基-含硫丙基-异硫氰酸酯
40	18.58	0.16	异硫氰酸苯甲酯
41	18.70	0.49	十一醇
42	19.27	0.30	十四烷
43	19.38	0.05	甲基环辛烷
44	19.74	17.54	4-甲硫基-2-丁烯基-异硫氰酸酯
45	20.36	1.05	香叶基丙酮
46	20.43	0.26	2,6-二甲基十一碳二烯-10-醇
47	20.58	0.09	丁基化羟基甲苯
48	20.82	2.86	异硫氰酸苯乙酯
49	20.92	0.23	十二醇
50	21.20	0.07	癸基环氧乙烷

续表1

序号	保留时间/min	相对含量/%	名称
51	22.02	0.05	十二酸甲酯
52	22.49	0.17	4-苯基癸烷
53	23.10	0.02	法呢烷
54	23.75	0.38	二十一烷
55	23.90	0.18	乙酸十二烷酯
56	24.05	0.20	2-十二烷氧基-乙醇
57	25.43	0.06	1,2-环氧基十六烷
58	28.56	1.42	肉豆蔻酸异丙酯
59	29.27	0.04	邻苯二甲酸二异丁酯
60	31.17	0.02	邻苯二甲酸联丁酯

表2 接种发酵泡菜香气成分及其相对含量

Table 2 Volatile composition and contents in pickles resulting from inoculated fermentation

序号	保留时间/min	相对含量/%	名称
1	1.76	0.72	乙硫醇
2	2.65	0.84	乙酸
3	4.59	16.37	二甲基二硫
4	7.46	0.11	蚁酸己酯
5	7.93	0.38	庚酮
6	8.25	0.40	庚醛
7	9.21	0.63	1,1-二甲硫基乙烷
8	9.75	0.29	安息香醛
9	9.94	13.49	二甲基三硫
10	10.27	0.70	6-甲基-5-庚烯基-2-酮
11	10.74	0.67	辛醛
12	11.31	0.70	乙基正己醇
13	12.22	0.12	2-辛烯基-1-醇
14	12.30	1.02	辛醇
15	12.60	0.30	4-甲硫基丁腈
16	12.77	0.58	甲基庚基酮
17	12.90	1.04	戊基异硫氰酸酯
18	13.00	0.69	甲氧基乙酸-3-十三烷酯
19	13.11	2.28	壬醛
20	13.20	0.17	2-乙基己酸
21	13.78	0.16	(Z)-9-甲基-2-癸烯
22	13.95	0.26	1,2-二甲氧基苯
23	14.19	0.22	2,6-壬二烯醛
24	14.34	4.37	4-甲基戊基异硫氰酸酯
25	14.56	1.44	壬基环丙烷
26	15.60	5.50	异硫氰酸己酯
27	15.33	2.06	癸醛
28	15.67	3.80	二甲基四硫
29	15.80	0.08	异香叶醇
30	16.08	0.02	2-甲基丁基环戊烷
31	16.23	0.06	橙香醇
32	16.48	0.71	庚基异硫氰酸酯
33	16.66	0.77	10-十一烯酸辛酯
34	16.83	0.11	1-十八炔
35	16.88	0.38	甲基壬基醚
36	16.92	0.21	2,4-二甲基-2,6-庚二烯-1-醇
37	17.42	0.19	肉豆蔻酸醛
38	17.52	10.91	3-甲基丙氧基异硫氰酸酯
39	17.87	0.35	2-甲基-1-癸醇
40	18.06	0.07	丁香醛
41	18.57	0.25	异硫氰酸苯甲酯

续表 2

序号	保留时间/min	相对含量/%	名称
42	18.68	1.25	十一醇
43	19.26	0.17	十四烷
44	19.51	0.07	十二醛
45	19.72	16.65	4-甲硫基-3-丁烯基异硫氰酸酯
46	20.35	1.34	香叶基丙酮
47	20.58	0.18	丁基化羧基甲苯
48	20.81	2.68	异硫氰酸苯乙酯
49	20.91	0.2	十二醇
50	21.19	0.24	癸基氧杂环丙烷
51	21.60	0.10	3,5-二度(二甲基乙基)-苯酚
52	22.23	0.23	2,6,11-三甲基十二烷
53	23.08	0.02	3-甲基十七烷
54	23.46	0.08	邻苯二甲酸二乙酯
55	23.75	0.28	二十一烷烃
56	24.04	0.46	2-十二烷氧基乙醇
57	25.01	0.02	(E)-3-二十烯
58	25.43	0.09	十四烷基羊杂环丙烷
59	26.00	0.11	1-甲基癸基苯
60	28.55	2.25	肉豆蔻酸异丙酯
61	29.27	0.08	邻苯二甲酸二异丁酯
62	31.17	0.08	邻苯二甲酸二丁酯

从自然发酵和接种发酵的泡菜中分别鉴定出 60、62 种香气成分(其中有 29 种香气成分相同),由表 1 可知,自然发酵泡菜中酯类 16 种,占被测总峰的 44.75%,其中异硫氰酸酯及其衍生物占 42.76%;醇类 15 种,占被测总峰的 15.29%;硫化物 2 种,占被检测总峰的 22.33%;烃类 15 种,占被检测总峰的 2.6%;此外,还检测出酸类 2 种,酮类 2 种,醛类 4 种,其他化合物 4 种。

从表 2 可知,接种发酵泡菜中酯类 16 种,占被检测总峰面积的 48.23%,其中异硫氰酸酯及其衍生物占 42.82%;醇类 11 种,占被检测总峰面积的 5.17%;硫化物 3 种,占被检测总峰面积的 33.66%;烃类 12 种,占被检测总峰面积的 3.14%;此外,检出酮类 4 种,醛类 8 种,酸类 2 种,其他化合物 6 种。

3 讨 论

与自然发酵泡菜相比,接种发酵泡菜产酸快,时间短。自然发酵和接种发酵泡菜检出 29 种相同香气成分,其中相对峰面积大于 1% 的有 11 种,分别是二甲基三硫、二甲基四硫、戊基-异硫氰酸酯、4-甲基戊基异硫氰酸酯、异硫氰酸己酯、3-甲基含硫丙基-异硫氰酸酯、异硫氰酸苯乙酯、肉豆蔻酸异丙酯、辛醇、壬醛、香叶基丙酮。两种泡菜中异硫氰酸酯及其衍生物相对百分含量很高,这与选用的材料(萝卜)有关,

据相关研究表明:萝卜中的主要风味成分是异硫氰酸酯;在鉴定出的成分中,甲基硫化物是泡菜的主要风味成分。自然发酵和接种发酵泡菜的香气成分都以酯类和硫化物为主。与自然发酵相比,接种发酵的发酵速度更快。

蔬菜中含有丰富的维生素、纤维素和矿物质,而乳酸菌发酵属于“冷加工”,能很好地保持蔬菜的营养成分和色泽。同时,泡菜中含有的乳酸菌进入消化道后,促进肠胃的蠕动,可以治疗便秘,还能降血压、降低血脂、降胆固醇、增强机体免疫力等^[12-13]。因此,泡菜越来越受到人们的喜爱。而接种发酵泡菜成熟快,节约了发酵时间,提高生产效益,且接种发酵泡菜中的亚硝酸盐含量明显降低^[14-15]。所以,今后接种发酵泡菜乃至直投式菌种发酵泡菜的研发具有很大的发展空间。

参考文献:

- [1] 李书华,陈封政.泡菜的研究进展及生产中存在的问题[J].食品科技,2007(3):8-11.
- [2] 陈仲翔,董英.泡菜工业化生产的研究进展[J].食品科技,2004(4):33-35.
- [3] KIM M, CHUN J. Bacterial community structure in kimchi, a Korean fermented vegetable food as revealed by 16S r-RNA gene analysis[J]. International Journal of Food Microbiology 2005, 103(1): 91-96.
- [4] LEE J S, HEO J Y, LEE J W. Analysis of kimchi microflora using denaturing gradient gel electrophoresis [J]. International Journal of Food Microbiology, 2005, 12(2): 143-150.
- [5] 熊晓辉,吴昊,熊强,等. SPME-GC 法快速检测泡菜风味物质丁二酮的研究[J]. 中国调味品,2003(11):37-40.
- [6] 章献,赵勇,刘源,等. 2 种韩国泡菜挥发性风味物质分析研究[J]. 食品与发酵工程,2009, 35(1): 150-156.
- [7] LEE J H, KANG J H, MIN D B. Optimization of solid-phase microextraction for the analysis of the headspace volatile compounds in Kimchi, a traditional Korean fermented vegetable product[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(3): 844-848.
- [8] KANG J H, LEE J H, MIN S, et al. Changes of volatile compounds, lactic acid bacteria, pH, and headspace gases in Kimchi, a traditional Korean fermented vegetable product[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(3): 849-854.
- [9] GB/T 12456—2008 食品中总酸的测定[S].
- [10] 魏长宾,邢姗姗,刘胜辉,等. 紫花芒果果实香气成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学,2010, 31(2): 220-223.
- [11] 陈功. 中国泡菜的品质评定与标准探讨[J]. 食品工业科技,2009, 30(2): 335-338.
- [12] 刘扬,吕霞,张占雄. 乳酸菌及其发酵产品的降血压作用与机理[J]. 内蒙古科技与经济,2008(6): 71-72.
- [13] 王素英,王翠英,王敏. 耐胆酸盐、降胆固醇乳酸菌的筛选[J]. 中国乳品工业,2004, 32(2): 14-16.
- [14] 周相玲,朱文娟,汤树明. 人工发酵与自然发酵泡菜中亚硝酸盐含量的对比分析[J]. 中国酿造,2007(11): 51-52.
- [15] 吴元锋,邹礼根,李亚飞. 纯种接种生产优质泡菜的研究[J]. 食品工业科技,2007, 28(4): 175-177.