

不同乳酸菌发酵萝卜干挥发性成分分析

刘宗敏¹, 谭兴和^{1,*}, 周红丽¹, 李清明¹, 王 锋¹, 郭红英¹, 姚 荷¹, 刘楚岑¹, 王栏树², 严钦武³, 徐永兵³

(1. 湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南 长沙 410128; 2. 湖南佳宴食品有限公司, 湖南 长沙 410000;

3. 湖南插旗菜业有限公司, 湖南 岳阳 414000)

摘 要: 为了解不同乳酸菌对发酵萝卜干挥发性成分的影响, 用顶空固相微萃取法预处理发酵萝卜干样品, 结合气相色谱-质谱联用仪, 分析肠膜明串珠菌(B1)、玉米乳杆菌(B2)、副干酪乳杆菌(B3)、乳酸乳球菌(B4)、植物乳杆菌(B5)、植物乳杆菌(L4)和自然发酵(对照)萝卜干中挥发性成分。7组发酵萝卜干中共检测出8类77种挥发性成分, 其中含有6种相同成分: 苯乙醇、辛酸乙酯、癸酸乙酯、壬酸乙酯、庚酸乙酯、己酸异戊酯。不同菌种发酵萝卜干挥发性成分种类及相对含量有较大差异, B1检出挥发性成分6类35种, B2检出6类25种, B3检出5类19种, B4检出7类30种, B5检出7类33种, L4检出6类31种, 自然发酵检出7类37种。发酵萝卜干中的挥发性成分主要包括醇类、酸类、酯类、醛酮类和烯烃类等。自然发酵萝卜干挥发性成分种类多, 但大多成分相对含量较低; B2和B3发酵萝卜干挥发性成分种类较少且相对含量较低; B1、B4、B5和L4能促进发酵萝卜干特有风味物质的形成, 其中B1能促进醇、烯烃的形成, B4能促进醇、酯和烯烃的形成, L4能促进酯、酮醛和烯烃的形成, B5能促进醇、酯、酮醛和烯烃的形成。

关键词: 乳酸菌; 发酵; 萝卜干; 气相色谱-质谱联用; 挥发性成分

Analysis of Volatile Components in Dried Radish Fermented by Different *Lactobacillus* Species

LIU Zongmin¹, TAN Xinghe^{1,*}, ZHOU Hongli¹, LI Qingming¹, WANG Feng¹, GUO Hongying¹, YAO He¹, LIU Chucen¹, WANG Lanshu², YAN Qinwu³, XU Yongbing³

(1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2. Hunan Jiayan Food Co. Ltd., Changsha 410000, China; 3. Hunan Cha Qi Vegetables Industry Co. Ltd., Yueyang 414000, China)

Abstract: In order to understand the effect of different *Lactobacillus* species on the flavor characteristics of fermented dried radish, headspace solid phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the volatile flavor composition of radishes fermented by *Leuconostoc mesenteroides* (B1), *Lactobacillus zeae* (B2), *Lactobacillus paracasei* (B3), *Lactococcus lactis* (B4), *Lactobacillus plantarum* (B5) and *Lactobacillus plantarum* (L4), and naturally fermented control radish (C). A total of 77 volatile compounds belonging to 8 categories were detected in 7 samples, and 6 of these compounds were common to all samples, including phenylethyl alcohol, ethyl octanoate, ethyl caprate, ethyl nonanoate, ethyl heptanoate and isopentyl hexanoate. The types and relative contents of volatile components in radish fermented by different strains were distinctly different. A total of 35 volatile compounds from 6 categories were found in B1 fermented radish, 25 from 6 categories in B2 fermented radish, 19 from 5 categories in B3 fermented radish, 30 from 7 categories in B4 fermented radish, 33 from 7 categories in B5 fermented radish, 31 from 6 categories in L4 fermented radish, and 37 from 7 categories in naturally fermented radish. The main volatile components in fermented radish were alcohols, acids, esters, aldehydes, ketones and olefins. Although naturally fermented radish contained the highest number of volatile compounds, many of them were detected at a lower level. The lowest number of compounds and lower contents were found in B2 and B3 fermented radishes. B1, B4, B5 and L4 could contribute to the formation of volatile compounds in fermented radish compared to natural fermentation. B1 could promote the formation of alcohols and alkenes, B4 could promote the formation of the alcohols, esters and olefins, L4 could promote the formation of ester, ketone and olefins, and B5 could promote the formation of alcohols, esters, ketones, aldehydes, and olefins.

Key words: lactic acid bacteria; fermentation; dried radish; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile components

收稿日期: 2017-03-14

基金项目: 湖南省重点研发计划项目(2016NK2113)

作者简介: 刘宗敏(1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向为蔬菜加工。E-mail: 2442935414@qq.com

*通信作者: 谭兴和(1959—), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品加工及贮藏。E-mail: xinghetan@163.com

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201724023

中图分类号: TS255.53

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 24-0144-06

引文格式:

刘宗敏, 谭兴和, 周红丽, 等. 不同乳酸菌发酵萝卜干挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 144-149. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201724023. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Zongmin, TAN Xinghe, ZHOU Hongli, et al. Analysis of volatile components in dried radish fermented by different *Lactobacillus* species[J]. Food Science, 2017, 38(24): 144-149. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201724023. <http://www.spkx.net.cn>

萝卜经腌制后制成的萝卜干具有色泽黄亮、咸香脆口的特点。经过有益微生物发酵的萝卜干不仅具有香、鲜、甜的独特风味, 还具有降血糖、降胆固醇、促进肠道健康等功效^[1-2]。近年来, 随着对自然发酵蔬菜中乳酸菌作用研究的不断深入^[3-4], 将乳酸菌制剂用于发酵蔬菜逐渐成为趋势^[5-6]。研究表明, 使用乳酸菌作为发酵剂可以缩短蔬菜的发酵周期, 并提高产品的安全性及品质^[7-8], 但由于自然发酵蔬菜香气成分较复杂, 接种发酵蔬菜风味可能不及自然发酵^[9]。所以, 研究不同乳酸菌发酵蔬菜的挥发性成分特点, 并由此开发出混合菌种发酵剂来减小这个差距具有重要的理论意义^[10]。

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectragraphy, HS-SPME-GC-MS) 联用法是分析食品中挥发性成分较为常用的方法, 其具有操作时间短, 所需样品量小, 集萃取、浓缩、进样于一体等优点, 能够减少被分析挥发性成分的损失, 较为真实地反映样品的情况^[11-13]。本研究拟采用HS-SPME-GC-MS法分析不同乳酸菌发酵萝卜干的挥发性成分, 以自然发酵为对照, 探究6种乳酸菌对发酵萝卜干挥发性成分的影响, 为工业化生产萝卜干选择合适菌种提供一定理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

萝卜干 湖南佳宴食品有限公司; 海藻碘盐 湖南省湘澧盐化有限责任公司; 新鲜红线椒 湖南农业大学东之源超市; 道道全纯正菜籽油 道道全粮油股份有限公司。

菌种: 肠膜明串珠菌 (*Leuconostoc mesenteroides*) CICC-21859 (B1)、玉米乳杆菌 (*Lactobacillus zeae*) CICC-21826 (B2)、副干酪乳杆菌 (*Lactobacillus paracasei*) CICC-22709 (B3)、乳酸乳球菌 (*Lactococcus lactis*) CICC-6033 (B4)、植物乳杆菌 (*Lactobacillus plantarum*) CICC-20242 (B5) 中国工业微生物菌种保藏管理中心; 植物乳杆菌 (*Lactobacillus plantarum*) (L4) 由实验室分离鉴定并保存。

1.2 仪器与设备

SW-CJ-1FD型单人单面净化工作台 苏州净化设备有限公司; YXQ-SG46-280S高温灭菌锅 上海博讯医疗设备厂; SS-450离心机 湘潭离心机配件厂; DF-101S集热式磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限责任公司; 50/30 μm 二乙基苯/碳分子筛/聚二甲硅氧烷 (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS) 萃取头 美国Supelco公司; 7890A-5975C GC-MS联用仪、HP-5MS毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 250 μm , 0.25 μm) 美国安捷伦科技公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

将新鲜的红线椒洗净、晾干后剁碎, 加入10%食盐拌匀装坛, 在30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下自然发酵30 d, 制成剁辣椒; 萝卜干快速漂洗切分后, 将萝卜干、添加水分 (包括接种菌液, 按接种量5%分别接种B1、B2、B3、B4、B5和L4或不接种自然发酵)、剁辣椒、食盐按质量比47:27:23:3拌匀并装坛, 坛沿用食用植物油密封, 在28 $^{\circ}\text{C}$ 条件下发酵50 d后取样。

在开始SPME操作之前, 先对萃取头进行活化, 去除杂质对实验结果的影响。参考文献[14-16]选用的萃取头, 本实验选用50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头, 在270 $^{\circ}\text{C}$ 条件下将萃取头活化1 h左右, 至色谱图中不出现干扰峰为止。

1.3.2 发酵萝卜干挥发性成分萃取

从每组发酵萝卜干中准确称取5 g样品, 剁碎后分别装入20 mL顶空样品瓶中并盖好。使装有样品的顶空样品瓶在85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中预平衡5 min, 然后插入50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头继续平衡30 min, 以富集挥发性成分。萃取结束后, 将萃取头插入GC-MS进样口处250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸5 min, 以进行GC-MS分析。

1.3.3 GC-MS条件

GC条件: 色谱柱为HP-5MS毛细管柱 (30 m $\times$ 250 μm , 0.25 μm); 升温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持3 min, 先以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到120 $^{\circ}\text{C}$, 再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到200 $^{\circ}\text{C}$, 保持2 min, 最后以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到240 $^{\circ}\text{C}$, 保持5 min; 载气为高纯 (99.999%) He, 载气流速1.0 mL/min, 进样量1.0 μL ; 不分流进样。

MS条件：电子电离源；电子能量70 eV；离子源温度200 ℃；萃取头接口温度250 ℃；采用全扫描模式采集信号；质量扫描范围 m/z 45~500^[17]。

1.3.4 定性定量

运用计算机谱库对得到的数据进行检索和初步分析，结合文献等资料进行人工解谱，根据匹配度（不小于80）对发酵萝卜干挥发性成分进行定性，同时，根据峰面积归一化法对发酵萝卜干挥发性成分进行定量。

2 结果与分析

2.1 发酵萝卜干样品分析

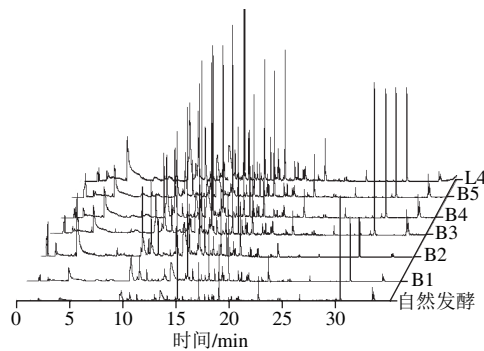


图1 发酵萝卜干挥发性成分的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of the volatile components in fermented dried radish

用HS-SPME法处理发酵萝卜干样品，结合GC-MS法，如图1所示。发酵萝卜干挥发性成分在5 min左右开始出峰，出峰集中在10（75 ℃）~23 min（170 ℃）之间，说明挥发性成分的出峰时间与温度有一定关联，因此在优化实验时可适当降低75~230 ℃的升温速度。

2.2 发酵萝卜干中挥发性成分分析

表1 不同乳酸菌发酵萝卜干的挥发性成分

Table 1 Volatile components identified in dried radish fermented by different *Lactobacillus* species

保留 时间/min	挥发性成分	分子式	相对含量/%							风味 特征
			B1	B2	B3	B4	B5	L4	自然发酵	
醇类										
	小计		13.39	0.42	14.13	11.28	13.61	10.02	10.30	
4.101	3-甲基-1-丁醇 1-hydroxy-3-methylbutane	C ₅ H ₁₂ O			1.65				0.46	
13.096	沉香醇 linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	0.75							清甜花香
13.777	苯乙醇 phenylethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	12.55	0.42	12.49	11.28	13.61	10.02	9.76	玫瑰香气
18.217	异辛醇 isooctanol	C ₈ H ₁₈ O	0.09							
23.644	降冰片烷-2-甲醇 bicyclo[2.2.1]heptane-2-methanol	C ₈ H ₁₄ O							0.085	
酸类										
	小计					0.12	0.21			
22.186	甲氧基乙酸 methoxyacetic acid, 3-tridecyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₃						0.21		
29.186	十三碳酸脂肪酯 methyl tridecanoate	C ₁₄ H ₂₈ O ₂				0.12				
酯类										
	小计		42.37	33.22	30.77	45.39	44.29	41.26	53.64	
2.010	乙酸乙酯 ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	1.29		0.29	0.45	0.45			水果香味

续表1

保留时间/min	挥发性成分	分子式	相对含量/%							风味特征
			B1	B2	B3	B4	B5	L4	自然发酵	
7.582	醋酸异戊酯 isopentyl acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.17	0.31			0.26	0.17		香蕉气味
10.705	正己酸乙酯 ethyl hexanoate	C ₈ H ₁₆ O ₂	4.56	4.88		6.89	4.99	6.09	2.71	水果香味
13.018	庚酸乙酯 ethyl heptanoate	C ₉ H ₁₈ O ₂	1.43	1.71	1.42	1.86	1.61	1.88	1.22	菠萝香气
14.688	苯甲酸乙酯 benzoic acid ethyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.47		0.38	0.30	0.23	0.38	0.24	花香气味
14.855	琥珀酸二乙酯 butanedioic acid, diethyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₄				0.41				愉快气味
15.176	辛酸乙酯 ethyl octanoate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	14.19	11.09	11.21	14.80	15.48	16.42	16.95	
16.251	己酸异戊酯 isopentyl hexanoate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0.35	0.30	0.29	0.32	0.36	0.45	0.32	水果香味
16.313	2-甲基丁基己酸酯 hexanoic acid, 2-methylbutyl ester	C ₁₁ H ₂₂ O ₂					0.10	0.13	0.07	
16.468	乙酸苯乙酯 acetic acid 2-phenylethyl ester	C ₁₀ H ₁₂ O ₂		1.57						食品香味
17.184	壬酸乙酯 ethyl nonanoate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	4.38	4.24	3.77	3.77	4.24	3.98	4.45	
18.170	辛酸异丁酯 isobutyl caprylate	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.19				0.23			
18.274	3-苯丙酸乙酯 3-phenylpropionic acid ethyl ester	C ₁₁ H ₁₄ O ₂						0.13		
18.326	2,2-二甲基丙酸-2-苯基乙酯 2,2-dimethyl-propanoic acid 2-phenylethyl ester	C ₁₃ H ₁₈ O ₂						0.12		
18.331	2-甲基丙烯酸苯乙酯 2-phenylethyl methacrylate	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	0.12							
18.575	丙位十二内酯 gamma-dodecalactone	C ₁₂ H ₂₂ O ₂				0.65				桃子香，微带奶油味
18.575	丙位壬内酯 gamma-nonanolactone	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.81		0.73					桃、杏香气
18.578	丙位庚内酯 gamma-heptalactone	C ₇ H ₁₂ O ₂		0.69			0.71			水果香味
18.830	癸酸乙酯 ethyl caprate	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	5.93	3.32	3.35	3.62	5.64	4.42	6.69	椰子香气
21.481	癸酸甲酯 capric acid methyl ester	C ₁₁ H ₂₂ O ₂							0.06	
22.539	二十酸乙酯 ethyl arachate	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0.73			0.31		0.41		
23.367	月桂酸乙酯 ethyl laurate	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	2.32	0.89		1.25	1.90	1.65	4.32	
24.744	十一酸乙酯 undecanoic acid ethyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂			1.04		0.53			
26.680	十三烷酸乙酯 ethyl-tridecanoate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂				0.46				
26.680	十八酸乙酯 ethylstearate	C ₂₀ H ₄₀ O ₂		0.24						略呈蜡香
27.934	十四酸乙酯 ethyl myristate	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		2.70	0.52			0.49		椰子香气
28.584	十五酸乙酯 ethylpentadecanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂							0.30	
29.186	棕榈酸甲酯 methyl hexadecanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂							0.33	
30.063	9-十六碳烯酸乙酯 9-hexadecenoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₂							0.72	
30.454	十六烷酸乙酯 palmitic acid ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	5.81		6.97	6.08	5.50	3.75	13.43	
33.462	(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸乙酯 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-, ethyl ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.92			3.40	1.20	0.35		
33.581	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八烷三烯酸乙酯 (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoic acid, ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂				1.10	0.98	0.88	1.84	
酮类										
	小计		4.59	0.87		2.28	6.13	3.92	3.59	
6.750	3-糠醛 3-furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂				0.14				
6.709	呋喃甲醛 furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0.56			0.03	0.35	0.38	0.09	
9.811	苯甲醛 benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	3.15	0.87			2.24	2.32	2.58	苦杏仁味
11.859	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O				0.74	0.53	0.64		玉簪花香
13.170	壬醛 nonanal	C ₉ H ₁₈ O	0.87			1.50	2.88			甜橙气息
16.769	4-氨基苯乙酮 4-aminoacetophenone	C ₈ H ₈ NO							0.05	有特殊愉快香味
18.572	桃醛 peach aldehyde	C ₁₁ H ₂₀ O ₂						0.57	0.86	
烯烃类										
	小计		6.42	21.84	1.98	3.49	4.03	6.06	2.26	
3.915	2-甲基-2-丁烯 2-methyl-2-butene	C ₅ H ₁₀	1.54	5.09						
4.086	环丙烷 1,1-dimethylcyclopropane	C ₅ H ₁₀				1.86	1.82	2.10		
7.998	苯并环丁烯 benzocyclobutene	C ₈ H ₆	0.04						0.24	
8.014	1,3,5,7-环辛四烯 1,3,5,7-cyclooctatetraene	C ₈ H ₈	0.07						0.07	

续表1

保留 时间/min	挥发性成分	分子式	相对含量/%							风味 特征
			B1	B2	B3	B4	B5	L4	自然发酵	
8.050	苯乙烯 phenylethylene	C ₈ H ₈	0.01					0.60		芳香气味
11.378	右旋萜二烯 D-limonene	C ₁₀ H ₁₆	1.81				2.21	3.36	1.49	鲜花香气
11.380	(S)-1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己烯 (S)-4-isopropenyl-1-methylcyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	1.57		1.98	0.86				鲜花香气
11.700	氧化苯乙烯 styrene oxide	C ₈ H ₈ O	2.09						0.47	芳香气味
13.734	二环庚二烯 2,5-norbornadiene	C ₇ H ₈		14.34						
19.986	异辛烯 2-methyl-6-heptene	C ₈ H ₁₆		0.61		0.29				
19.986	7-甲基-1-辛烯 7-methyl-1-octene	C ₉ H ₁₈	1.10			0.48				
烷烃类 小计			5.05	2.26	2.62	2.52	2.91	2.83	3.29	
15.036	环十二烷 cyclododecane	C ₁₂ H ₂₄				1.09				
16.832	3-苯基-1-丙炔 3-phenyl-1-propyne	C ₈ H ₆	0.73	0.45	0.54	0.67	0.62		0.36	
17.418	3-氨基苯乙炔 3-aminophenylacetylene	C ₈ H ₇ N							0.12	
18.228	5-甲基十八烷 5-octadecene	C ₁₈ H ₃₆						0.07		
18.450	3-甲基十二烷 3-methyldodecane	C ₁₃ H ₂₈	1.23	0.74		0.50	0.91	1.07	0.83	
18.990	1,1,3-三甲基环戊烷 cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-	C ₈ H ₁₆					0.13			
20.641	十五烷 pentadecane	C ₁₅ H ₃₂		0.40	0.45	0.26		1.11	1.18	
20.988	植烷 tetrahydronaphthalene	C ₂₀ H ₃₂	0.84							
21.653	癸烷 decane	C ₁₀ H ₂₂	1.33				0.51			
22.516	十六烷 hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	0.60	0.45	0.39		0.62	0.39	0.28	
23.857	十四烷 tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0.31						0.52	
24.822	三十六烷 hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄						0.18		
24.827	十一(碳)烷 undecane, 4,7-dimethyl-	C ₁₃ H ₂₈					0.12			
33.466	7-十四炔 7-tetradecyne	C ₁₄ H ₂₆		0.22	1.25					
苯环类 小计							0.13		0.279	
11.290	2-乙基对二甲苯 benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄					0.13			
11.306	4-乙基邻二甲苯 4-ethyl-1,2-dimethylbenzene	C ₁₀ H ₁₄							0.04	
12.048	对甲苯酚 4-methylphenol	C ₇ H ₈ O						0.06		有苯酚气味
14.860	3-甲氧基苯酚 3-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂						0.17		
呋喃类 小计			1.09	0.95	0.83	0.85		1.61	0.75	
6.750	2,5-二甲基呋喃 2,5-dimethylfuran	C ₆ H ₈ O							0.10	
10.490	2-戊基呋喃 2-pentyl furan	C ₈ H ₁₀ O	1.09	0.95	0.83	0.85		1.61	0.66	

如表1所示, 自然发酵萝卜干检出挥发性成分种类最多, 为37种, B1、B5和L4检出挥发性成分种类均超过30种, B4检出30种, 而B2和B3检出低于30种, 其中B3检出种类最少, 只有19种。

7组发酵萝卜干检出挥发性成分中酯类32种、烷烃类14种、烯烃类11种、酮醛类7种、醇类5种、苯环类4种、酸类2种、呋喃类2种。其中, 自然发酵酯类15种, B4有16种, B5和L4酯类最多, 有17种, 这可能因为植物乳杆菌在发酵的过程中, 会促进脂肪和蛋白质的降解^[16], 产生酯、醇、酸、醛、酮等物质, 其中酸与醇反应生成酯, 并使发酵萝卜干产生特有的风味。B4和B5发酵萝卜干中各检测出一种酸。B1发酵烯烃种类最多, 为7种; B3发酵烯烃相对含量小于自然发酵, 其他接种发酵组烯烃相对含量大于自然发酵, 其中B2发酵烯烃相

对含量高达21.84%。B1、B5和L4发酵酮醛相对含量大于自然发酵。

醇、酸、酯、酮醛、烯烃是发酵萝卜干(萝卜和辣椒)中主要的挥发性成分^[16,18]。由表1可看出, 自然发酵检测出的挥发性成分种类大于单个菌种发酵, 可能由于自然发酵萝卜干中微生物种类较多^[19]。但综合6种乳酸菌发酵萝卜干的挥发性成分种类和相对含量来看, 接种发酵萝卜干优于自然发酵萝卜干^[10]。吴元锋等^[20]研究表明, 混合菌种发酵蔬菜的风味比单一菌种和自然发酵的风味好, 所以, 可根据不同乳酸菌发酵萝卜干挥发性成分的特点进行复合乳酸菌发酵^[21]。与自然发酵相比: B1、B3、B4和B5发酵醇类物质相对含量较高, B4、B5和L4酯类物质的种类较多, B1、B5和L4酮醛类物质相对含量较高, B1、B2、B4、B5和L4烯烃类物质相对含量较高, B3的挥发性成分种类较少且相对含量也较低。B1、B4、B5和L4发酵挥发性成分种类和相对含量明显优于B2和B3发酵。其中, B1、B4、B5和L4发酵萝卜干中检测出的挥发性成分相对含量相当, 但相同挥发性成分的比例和主要挥发性成分不同^[22]。

2.3 7组发酵萝卜干中挥发性成分分类分析

2.3.1 醇类和酸类挥发性成分分析

醇类可赋予产品新鲜的气味, 也是生成重要酯类的主要来源^[23]。7组发酵检测出醇类有5种, 各发酵组醇类相对含量由大到小依次为: B3(14.13%)>B5(13.61%)>B1(13.39%)>B4(11.28%)>自然发酵(10.30%)>L4(10.02%), L4发酵萝卜干中醇类相对含量最低, 其他接种发酵醇类相对含量大于自然发酵。B1和自然发酵醇类有3种, B3发酵有2种, 其他发酵组都只检测出1种。其中, 7组发酵含有相同的苯乙醇具有清甜玫瑰花香的良好风味, 且相对含量较高, 如自然发酵相对含量为9.76%, B1、B3、B4、B5、L4的相对含量大于自然发酵, B2的相对含量低于自然发酵。B1特有的沉香醇相对含量较高, 其具有玫瑰与紫丁香的花香、又有果香气息、香气柔和。

发酵蔬菜的酸类物质既可以提供酸味, 也可以提供香气。另外, 酸和醇酯化可生成酯, 使发酵蔬菜的风味物质多样化。通过GC-MS检测出的挥发性成分中酸类有2种, 即甲氧基乙酸和十三碳酸脂肪酸, 甲氧基乙酸只在B5中检测出, 十三碳酸脂肪酸只在B4中检测出, 但这2种酸的气味特征不明显。说明接种发酵具有很多自然发酵所不具有的醇类和酸类, 可根据不同乳酸菌产醇和酸的特性进行乳酸菌的复合, 以更多更好地获得芳香物质。

2.3.2 酯类挥发性成分分析

酯类一般都有特殊香气, 可赋予发酵蔬菜酯香。通过GC-MS检测到的挥发性成分中含有多种酯类, 且

相对含量较高。分析检测出7组发酵萝卜干中酯类共32种,接种发酵组酯类相对含量低于自然发酵:自然发酵(53.64%)>B4(45.39%)>B5(44.29%)>B1(42.37%)>L4(41.26%)>B2(33.22%)>B3(30.77%)。丙位庚内酯具有轻微的甜奶油、椰子和坚果香气。癸酸乙酯具有椰子香气,可用于香料、香精和调香剂。正己酸乙酯具有曲香、菠萝香型的香气,可用于配制烟草香精以及用于曲酒调香。苯甲酸乙酯具有花香气味,可用于配制香水香精和人造精油。7组发酵含有5种相同酯类,这5种酯相对含量由高到低依次为:辛酸乙酯>癸酸乙酯>壬酸乙酯>庚酸乙酯>己酸异戊酯,辛酸乙酯具有白兰地酒香味,可用于调味品和香料制造,其中各发酵组萝卜干中的辛酸乙酯相对含量均超过10.00%;癸酸乙酯具有椰子香气,其相对含量为5.00%左右;庚酸乙酯具有菠萝香气,其相对含量为1.50%左右;己酸异戊酯具有明显的水果香味,但其相对含量低于0.50%。

6组乳酸菌发酵萝卜干中检测出的酯类总种类比自然发酵多16种:乙酸乙酯、醋酸异戊酯、琥珀酸二乙酯、乙酸苯乙酯、辛酸异丁酯、3-苯丙酸乙酯、2,2-二甲基丙酸-2-苯基乙酯、2-甲基丙烯酸苯乙酯、丙位十二内酯、丙位壬内酯、二十酸乙酯、十一酸乙酯、十三烷酸乙酯、十八酸乙酯、十四酸乙酯,(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸乙酯。这些酯类多具有良好的气味,或花香或果香。醋酸异戊酯具有香蕉气味,丙位壬内酯具有似桃、似杏香气,十四酸乙酯具有椰子香气。B1、B4、B5和L4中检测出的(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸乙酯具有清甜的果香,并有冰淇淋和朗姆酒的香韵。B2特有的乙酸苯乙酯和十八酸乙酯具有良好风味,乙酸苯乙酯具有香甜的玫瑰花香、类似苹果样的果香、并带有可可和威士忌样的香韵,十八酸乙酯略呈蜡香。B4特有的丙位十二内酯具有桃子果香、微带奶油味、香气持久,特有的琥珀酸二乙酯具有愉快气味。但7组发酵萝卜干中没有检测到异硫氰酸酯,可能是由于本实验萝卜干经过传统的风脱水方式脱水,导致其中异硫氰酸酯类物质在多次翻晒及保存过程中被降解^[24]。

2.3.3 酮醛类挥发性成分分析

酮醛类物质阈值较低,赋予产品香气能力较强。通过GC-MS检测到酮类1种、醛类6种,7组发酵酮醛物质相对含量由大到小依次为:B5(6.13%)>B1(4.59%)>L4(3.92%)>自然发酵(3.59%)>B4(2.28%),其中B5检测出5种醛,L4检测出4种醛,自然发酵检测出1种酮、3种醛,B1和B4各检测出3种醛,B2检测出一种醛,B3中未检测出酮醛物质。自然发酵所特有的4-氨基苯乙酮具有特殊的愉快香味。B1含苯甲醛相对含量为3.15%,其具有苦杏仁味。B4含苯乙醛相对含量为0.74%,其具有玉簪花香气。B5含壬醛相对含量为

2.88%,其具有甜橙气息。从结果上可推测,B1、B4、B5和L4发酵对醛酮类物质的产生有一定的促进作用。

2.3.4 烷烃类、烯烃类、苯环类和呋喃类挥发性成分分析

一般来说,烯烃和芳香烃具有特殊香气,且阈值较低,赋予产品香气的作用较大;烷烃香气阈值较高,其赋香作用较小;杂环类物质一般具有特殊香气,且阈值较低^[25]。通过GC-MS检测出的烷烃类14种,烯烃类11种,苯环类4种,呋喃类2种。烷烃类物质更多来源于萝卜干和辣椒原料^[26],在产品挥发性成分测定中不予考虑。苯乙烯和氧化苯乙烯都具有芳香气味,(S)-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烯具有鲜花香气。L4发酵萝卜干中右旋萜二烯的相对含量高达3.36%,该物质具有鲜花香气。B5中检测出2-乙基对二甲苯,自然发酵中检测出4-乙基邻二甲苯、对甲苯酚和3-甲氧基苯酚,且其相对含量都很低。呋喃有温和的香味,自然发酵检测出2,5-二甲基呋喃,相对含量为0.10%,但其香气特点暂不清楚。2-戊基呋喃具有泥土香、豆香及类似蔬菜的香韵,B1、B2、B3、B4和L4发酵萝卜干中该物质的相对含量均高于自然发酵,其中L4的相对含量最高,为1.61%,而B5中则未检测出该物质。

3 结 论

采用HS-SPME的方法处理发酵萝卜干样品,结合GC-MS联用法分析其挥发性成分发现,发酵萝卜干中的挥发成分主要包括醇类、酸类、酯类、醛酮类和烯烃类等。在7组样品中共检测出的挥发性成分有77种,其中7组含有6种相同成分,与前人的研究结果^[27-29]相比,检测出的挥发性成分种类偏少,可能原因如下:1)本实验选择的原材料和菌种与其他研究材料不同;2)接种发酵和自然发酵萝卜干成熟时间不一样,接种发酵使萝卜干的发酵周期缩短,其风味物质可能随发酵时间的延长而逐渐减少。

从整个发酵过程来看,乳酸菌产生乳酸赋予了发酵萝卜干特有的香味^[30]。另外,乳酸菌在发酵过程中,对脂肪和蛋白质有微弱的降解作用,产生酸、酯、醛、醇、酮等物质^[31],使得发酵萝卜干的风味更加丰富、柔和。尽管自然发酵检测出的挥发性成分种类大于单个菌种发酵,但接种发酵萝卜干具有很多自然发酵所没有的挥发性成分。B1、B4、B5和L4发酵增加了萝卜干酯类、醛类、醇类和烯烃类等有益的挥发性成分;B2和B3在萝卜干中的发酵特性表现不佳。综合不同乳酸菌发酵萝卜干的挥发性成分特点,可为后期开发色香味俱全的发酵萝卜干提供一定参考。

参考文献:

- [1] PARK K Y, JEONG J K, LEE Y E, et al. Health benefits of kimchi (Korean fermented vegetables) as a probiotic food[J]. *Journal of Medicinal Food*, 2014, 17(1): 6-20. DOI:10.1089/jmf.2013.3083.
- [2] 吕秀红, 陈凯飞, 朱祺, 等. 降胆固醇乳酸菌的筛选与鉴定[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(3): 198-204. DOI:10.16429/j.1009-7848.2016.03.027.
- [3] JI K, JANG N Y, KIM Y T. Isolation of lactic acid bacteria showing antioxidative and probiotic activities from kimchi and infant feces[J]. *Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2015, 25(9): 1568-1577. DOI:10.4014/jmb.1501.01077.
- [4] 张蓓蓓, 王柱, 王宪斌, 等. 四川地区泡菜微生物的多样性分析[J]. *食品与发酵科技*, 2016, 52(1): 1-5. DOI:10.3969/j.issn.1674-506X.2016.01-001.
- [5] CHANG J Y, CHANG H C. Improvements in the quality and shelf life of kimchi by fermentation with the induced bacteriocin-producing strain, *Leuconostoc citreum* GJ7 as a starter[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 75(2): 103-110. DOI:10.1111/j.1750-3841.2009.01486.x.
- [6] JI Y J, LEE S H, LEE H J, et al. Effects of *Leuconostoc mesenteroides* starter cultures on microbial communities and metabolites during kimchi fermentation[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2011, 153(3): 378-387. DOI:10.1016/j.ijfoodmicro.2011.11.030.
- [7] 侯晓艳, 陈安均, 罗惟, 等. 不同乳酸菌纯种发酵萝卜过程中品质的动态变化[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(2): 181-185. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.02.030.
- [8] LEE M E, JANG J Y, LEE J H, et al. Starter cultures for kimchi fermentation[J]. *Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2015, 25(5): 559-568. DOI:10.4014/jmb.1501.01019.
- [9] 李晓博, 胡文忠, 姜爱丽, 等. 自然发酵与人工接种发酵酸菜的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(3): 251-255. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201603044.
- [10] 韩江雪, 丁筑红, 李仲军, 等. 不同乳酸菌强化接种发酵辣椒挥发性风味成分分析[J]. *食品科学*, 2012, 33(10): 179-183.
- [11] VAZ J M. Screening direct analysis of PAHS in atmospheric particulate matter with SPME[J]. *Talanta*, 2003, 60(4): 687-693. DOI:10.1016/S0039-9140(03)00144-9.
- [12] WANG C, LIU L, ZHANG Z, et al. Magnetic biomass activated carbon-based solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of phenylurea herbicides in bottled rose juice and water samples[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(1): 80-87. DOI:10.1007/s12161-015-0181-z.
- [13] LIN H H, SUNG Y H, HUANG S D. Solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of phenylurea herbicides in aqueous samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1012(1): 57-66. DOI:10.1016/S0021-9673(03)01169-5.
- [14] 车再全, 夏延斌, 雷辰, 等. 萝卜腌制前的预处理方式对风味及质构的影响研究[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(1): 197-205. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.1.031.
- [15] 王萍, 魏珉, 刘贤娟, 等. 不同萃取头萃取萝卜风味物质的GC-MS分析[J]. *山东农业科学*, 2014, 46(2): 52-55. DOI:10.3969/j.issn.1001-4942.2014.02.012.
- [16] 谢靛, 李梓铭, 蒋立文. 接种耐盐植物乳杆菌对不同盐渍程度发酵辣椒挥发性成分的影响[J]. *食品科学*, 2015, 36(16): 163-169. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201516030.
- [17] 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:10.3321/j.issn:1002-6630.2009.16.060.
- [18] 刘春燕, 戴明福, 夏姣, 等. 不同乳酸菌接种发酵泡菜风味的研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(7): 154-158. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.07.024.
- [19] XIONG T, GUAN Q, SONG S, et al. Dynamic changes of lactic acid bacteria flora during Chinese sauerkraut fermentation[J]. *Food Control*, 2012, 26(1): 178-181. DOI:10.1016/j.foodcont.2012.01.027.
- [20] 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. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2007.04.046.
- [21] XIONG T, PENG F, LIU Y, et al. Fermentation of Chinese sauerkraut in pure culture and binary co-culture with *Leuconostoc mesenteroides* and *Lactobacillus plantarum*[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 59(2): 713-717. DOI:10.1016/j.lwt.2014.05.059.
- [22] 徐丹萍, 蒲彪, 刘书亮, 等. 不同发酵方式的泡菜挥发性成分分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(16): 94-100. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201516017.
- [23] 李学贵. 萝卜干的腌制原理及方法[J]. *江苏调味副食品*, 2010, 27(3): 30-33. DOI:10.3969/j.issn.1006-8481.2010.03.009.
- [24] 刘大群, 华颖. 基于电子鼻与SPME-GC-MS法分析不同脱水方式下萧山萝卜干中的挥发性风味物质[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(2): 279-284. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.02.048.
- [25] 张冬梅. 接种发酵萝卜及挥发性风味物质的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009: 8-12.
- [26] 熊学斌, 夏延斌, 张晓, 等. 不同品种辣椒挥发成分的GC-MS分析[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(16): 161-164. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.16.019.
- [27] 王晓飞. 纯种发酵泡菜及其风味物质的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2005: 33-46.
- [28] 张金凤, 蒲彪, 陈安均, 等. SDE和HS-SPME结合GC-MS分析传统四川泡萝卜的挥发性成分[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(15): 297-303. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.15.057.
- [29] WU R, YU M, LIU X, et al. Changes in flavour and microbial diversity during natural fermentation of suan-cai, a traditional food made in Northeast China[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2015, 211: 23-31. DOI:10.1016/j.ijfoodmicro.2015.06.028.
- [30] KANDLER O. Carbohydrate metabolism in lactic acid bacteria[J]. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 1983, 49(3): 209-224. DOI:10.1007/BF00399499.
- [31] WATERS D M, MAUCH A, COFFEY A, et al. Lactic acid bacteria as a cell factory for the delivery of functional biomolecules and ingredients in cereal-based beverages: a review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2015, 55(4): 503-520. DOI:10.1080/10408398.2012.660251.