

# 副干酪乳杆菌HD1.7发酵酸菜与商品酸菜代谢物比较与品质评价

赵丹<sup>1,2</sup>, 杜仁鹏<sup>1,3</sup>, 王瑶<sup>1</sup>, 王琪<sup>1</sup>, 那金<sup>1</sup>, 郭尚旭<sup>1</sup>, 葛菁萍<sup>1,2,\*</sup>

(1. 黑龙江大学生命科学学院, 微生物省高校重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080;

2. 黑龙江大学农业微生物技术教育部工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150500; 3. 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**以分离自酸菜发酵液的副干酪乳杆菌 (*Lactobacillus paracasei*) HD1.7为发酵剂, 构建酸菜发酵微生物生态系统研究模型, 利用高效液相色谱和气相色谱-质谱联用技术, 分析*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜、自然发酵酸菜及8种商品酸菜中有机酸、酸度、亚硝酸盐、VC、甘油、乙醇、甘露醇、2,3-丁二醇及挥发性风味成分的差别。结果表明: 不同酸菜样品中有机酸含量与酸度正相关, 黑大酸菜、*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜和袁滋袁味酸菜有机酸含量较高, 分别为(13.21±0.13)、(13.20±0.17)、(13.13±0.13) g/L。此外, 黑大酸菜、*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜、边府记酸菜中不仅亚硝酸盐含量显著低于其他供试酸菜, VC含量显著高于其他供试酸菜 ( $P < 0.05$ ), 安全性、营养价值更高, 而且风味物质含量丰富、感官品质更优。研究结果有助于酸菜生产工艺监控和质量标准建立, 对酸菜质量稳定性的提高和产业发展水平的提升具有实践指导意义; 同时展现了*L. paracasei* HD1.7在酸菜发酵的工业生产中的应用前景。

**关键词:** 酸菜; 品质; 发酵剂; 副干酪乳杆菌; 代谢组学; 质谱

## Comparative Evaluation of Metabolite Composition and Quality of *Lactobacillus paracasei* HD1.7 Fermented and Commercial Pickled Chinese Cabbage

ZHAO Dan<sup>1,2</sup>, DU Renpeng<sup>1,3</sup>, WANG Yao<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>1</sup>, NA Jin<sup>1</sup>, GUO Shangxu<sup>1</sup>, GE Jingping<sup>1,2,\*</sup>

(1. Key Laboratory of Microbiology, Life Science College, Heilongjiang University, Harbin 150080, China;

2. Engineering Research Center of Agricultural Microbiology Technology, Ministry of Education, Heilongjiang University, Harbin 150500, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** *Lactobacillus paracasei* HD1.7, isolated from spent brine from pickled Chinese cabbage, was used as a starter culture to establish and investigate a microbial ecosystem model for pickled Chinese cabbage fermentation, i.e., HD1.7 fermentation in comparison with natural fermentation as control. High performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were adopted to detect organic acid, acidity, nitrite, VC, glycerol, ethanol, mannitol, 2,3-butanediol and volatile flavor compounds in the model and control groups and eight commercial products. It was found that the organic acid content and acidity were positively correlated in all samples. The organic acids contents of Heida branded pickled Chinese cabbage, HD1.7 fermented Chinese cabbage and Yuanziyuanwei branded pickled Chinese cabbage were (13.21 ± 0.13), (13.20 ± 0.17) and (13.13 ± 0.13) g/L, respectively, which were higher than those of other samples. Furthermore, Heida branded pickled Chinese cabbage, HD1.7 fermented Chinese cabbage and Bianfuji branded pickled Chinese cabbage showed a significantly lower nitrite concentration and a significantly higher VC concentration ( $P < 0.05$ ) and therefore had better safety and nutritional value than did other samples in addition to higher contents of flavor compounds and better sensory quality. In conclusion, these results may help to monitor the production process of pickled Chinese cabbage and establish quality standard for pickled Chinese cabbage and they are of great practical significance to enhance the quality stability of pickled Chinese cabbage and the level of industrial development. In addition, these results also indicate the promising application potential of *L. paracasei* HD1.7 as a starter culture in industrial production of pickled Chinese cabbage.

收稿日期: 2016-06-29

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31300355); 哈尔滨市科技局青年后备人才项目(2014RFQXJ101);

黑龙江省政府博士后项目(LBH-Z15214); 黑龙江大学杰出青年基金项目(JCL201305)

作者简介: 赵丹(1980—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为微生物生态学及代谢组学。E-mail: zhaodan4u@163.com

\*通信作者: 葛菁萍(1972—), 女, 教授, 博士, 研究方向为微生物生态学及微生物遗传育种。E-mail: gejingping@126.com

**Key words:** pickle Chinese cabbage; quality; starter culture; *Lactobacillus paracasei*; metabonomics; mass spectrometry

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201710002

中图分类号: TS201.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 10-0006-06

引文格式:

赵丹, 杜仁鹏, 王瑶, 等. 副干酪乳杆菌HD1.7发酵酸菜与商品酸菜代谢物比较与品质评价[J]. 食品科学, 2017, 38(10): 6-11. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201710002. <http://www.spkx.net.cn>

ZHAO Dan, DU Renpeng, WANG Yao, et al. Comparative evaluation of metabolite composition and quality of *Lactobacillus paracasei* HD1.7 fermented and commercial pickled Chinese cabbage[J]. Food Science, 2017, 38(10): 6-11. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201710002. <http://www.spkx.net.cn>

蔬菜自古以来是人类赖以生存的食物资源。我国是世界上蔬菜资源最为丰富的国家<sup>[1]</sup>。白菜(*Brassica pekinensis*)被誉为“百菜之王”, 种植广泛, 营养丰富。酸菜是酸渍白菜的简称, 在低浓度食盐条件下, 经微生物乳酸发酵而成, 是我国东北地区特色传统发酵食品<sup>[2]</sup>。据《本草纲目》记载, 酸菜制作工艺至今已有430多年的历史<sup>[3]</sup>。东北酸菜起源于辽宁, 之后流传到吉林和黑龙江两省。酸菜具有清酸脆爽、色泽鲜亮、香气扑鼻、开胃提神、醒酒去腻等特点, 不但能增食欲、助消化, 还可以降低胆固醇, 促进人体对钙、铁、磷元素的吸收<sup>[4]</sup>。随着人们生活水平的提高和交通运输的便利, 酸菜逐渐获得全国乃至整个亚洲地区消费者的青睐。

酸菜腌制时, 白菜不需灭菌, 微生物多样性丰富, 浸出液代谢物组分多样, 生物因素与非生物因素内部及之间的相互作用十分复杂。微生物尤其是细菌群落演替, 带来代谢物组分变化, 直接决定酸菜的品质和风味<sup>[5]</sup>, 主要包括糖、有机酸、醇类、脂类、酮类、无机盐、含氮物质、维生素、氨基酸、芳香物质等<sup>[6]</sup>。乳酸菌利用糖类进行乳酸发酵, 产生大量的有机酸, 包括乳酸、乙酸、丙酸、柠檬酸、丁二酸、琥珀酸及苹果酸等。这些有机酸味道醇和、刺激性小, 具有开胃、解油腻等, 不仅赋予酸菜柔和的酸味, 还可以降低发酵系统的pH值<sup>[7-8]</sup>。此外, 醇类物质赋予酸菜轻快地醇香味。乙醇、丙醇、丁醇、2,3-丁二醇和苯乙醇是乳酸代谢途径中重要的代谢产物, 可以提供令人愉快的香气<sup>[9]</sup>。同时, 白菜中的脂肪被分解成脂肪酸和甘油, 最终转化为脂肪醇, 具有水果香味<sup>[10]</sup>。

近些年来, 很多学者开始关注酸菜发酵过程中风味物质的变化情况。杨利玲等<sup>[11]</sup>报道在发酵末期, 加菌酸菜亚硝酸盐含量为8.73 mg/kg, 自然酸菜为16.84 mg/kg, 低于国家标准限度值。苏扬等<sup>[12]</sup>研究表明, 泡菜液中的糖与酸呈现消长的趋势, 发酵液中产生了大量的乳酸; VC的损失较少。周相玲等<sup>[13]</sup>发现自然卷心菜发酵中有机酸组成和含量发生了较大的变化, 总游离氨基酸的含量降低, 挥发性风味物质的种类大大增加。

代谢组学技术指利用质谱(mass spectrometry,

MS)和核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)等技术平台, 对某一细胞、器官、生物体内维持其正常生长和功能的小分子代谢物或化学分子(小于1 500 D)进行同时定量测定, 现已广泛用于发酵食品的品质监控以及终产品质量鉴定<sup>[14]</sup>。Jeong等<sup>[15]</sup>利用NMR技术研究韩国水泡菜中代谢产物的变化, 在发酵末期甘露醇为14.05 g/L, 甘油为0.42 g/L, 乙醇为0.93 g/L。为了迎合消费者对食品功能与安全的要求, 研究者致力于酸菜产品的“低盐化、低糖化、保健化”转型。由于酸菜发酵过程中代谢组分多样, 多数成分含量较少, 不易被检测, 且对其品质的监测评价尚缺乏统一的标准。虽然近些年对代谢物已有大量的研究, 但是技术简单落后, 与韩国、日本等国家在发酵食品的分析鉴定上存在一定的差距。因此, 本研究以分离自酸菜发酵液的副干酪乳杆菌(*Lactobacillus paracasei*) HD1.7为发酵剂, 构建酸菜发酵微生物生态系统研究模型, 利用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)和气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)等先进的代谢组学技术, 分析*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜、自然发酵酸菜及8种商品酸菜中有机酸、酸度、亚硝酸盐、VC、甘油、乙醇、甘露醇、2,3-丁二醇及挥发性风味成分的差别, 并与商品酸菜比较分析。研究结果有助于酸菜工艺的监控和质量标准的建立, 对酸菜质量稳定性的提高和产业发展水平的提升具有实践指导意义。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 菌株、材料与试剂

发酵剂*L. paracasei* HD1.7, 分离自自然酸菜发酵液, 用于酸菜发酵, 保藏于黑龙江大学微生物重点实验室。

白菜 哈尔滨哈达蔬菜批发市场; 食用盐 中国盐业总公司; 8种供试商品酸菜均购自哈尔滨中央红超市学府路店, 详细信息见表1。

表1 商品酸菜

Table 1 Commercial pickled Chinese cabbage tested in this study

序号	商品名	生产厂家	发酵剂
1	黑大-L-乳酸酸菜	黑龙江天顺源清真食品有限责任公司	<i>L. paracasei</i>
2	边府记乳酸菌酸菜	哈尔滨市东旺食品有限公司	植物乳杆菌 ( <i>L. plantarum</i> )
3	翠花酸菜	黑龙江翠花集团	无
4	好大姐酸菜	沈阳市添圣农产品有限公司	无
5	古嫂子酸菜	沈阳古宇圣厨腌菜厂	无
6	袁滋袁味酸菜	辽宁新民市华英酸菜加工专业合作社	无
7	王致和酸菜	北京二商王致和商品有限公司	无
8	朱老六酸菜	长春市朱老六食品股份有限公司	无

甲氧氨基硅酸盐、吡啶、三甲基氯硅烷、*N*-甲基-*N*-三甲基硅基三氟乙酰胺 美国Sigma公司；食品中亚硝酸盐含量测定试剂盒（编号A038） 南京建成科技有限公司；其他试剂均购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

乳酸细菌培养基（MRS）：蛋白胨10 g，牛肉膏10 g，酵母提取物5 g， $K_2HPO_4$  2 g，柠檬酸铵2 g， $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  5 g，葡萄糖20 g，吐温80 1 mL， $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0.58 g， $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  0.25 g，琼脂20 g，蒸馏水1 000 mL，pH 5.5，121 °C高压蒸汽灭菌15 min。

## 1.2 仪器与设备

50 L塑料发酵罐 哈尔滨道外生活器具批发市场；A560紫外-可见分光光度计 上海翊艺仪器有限公司；LC20A型HPLC仪 岛津国际贸易上海有限公司；7890A/5975C GC-MS联用仪 美国Agilent公司。

## 1.3 方法

### 1.3.1 酸菜发酵

自然发酵酸菜：选取优质实心白菜，晾晒2 d后去除坏叶，用自来水清洗干净，20 kg白菜逐层放置于发酵罐中压实，用25 L 3 g/100 mL的食盐水浸泡，15~20 °C密封静置发酵。*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜：取对数生长期的*L. paracasei* HD1.7作为直投发酵剂，以10%（*V/V*）的接种量接入到自然发酵酸菜罐，菌体终浓度为 $7 \times 10^6$ 个/mL。发酵时间31 d。

### 1.3.2 酸度的测定

不同酸菜样品中酸度的测定参照GB/T 12456—2008《食品中总酸的测定》<sup>[16]</sup>。

### 1.3.3 亚硝酸盐含量的测定

采用食品中亚硝酸盐测试盒测定酸菜中亚硝酸盐的含量，具体方法按照试剂盒说明书进行。

### 1.3.4 风味物质含量测定

VC含量参照李军<sup>[17]</sup>的方法进行测定；甘露醇含量测定参照蒋华等<sup>[18]</sup>的方法；乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸、苹果酸、酒石酸、甘油、乙醇、2,3-丁二醇含量利用HPLC检测；挥发性化合物由GC-MS检测，利用安捷伦数据分析工作站MSD Chemstation提取谱图信息，NIST11.5

数据库鉴定化学物质。SIMCAP11.5+软件分析可视化数据，建立主成分分析（principal component analysis, PCA）和偏最小二乘判别分析（partial least squares-discriminate analysis, PLS-DA）模型，并通过响应置换检验法验证模型是否过拟合。

### 1.3.5 酸菜感官评价

邀请10名经过感官品评培训的人员组成评定小组，依据表2对10种不同品牌的酸菜进行品评<sup>[19]</sup>。

表2 酸菜感官评价标准

Table 2 Criteria for sensory evaluation of pickled Chinese cabbage

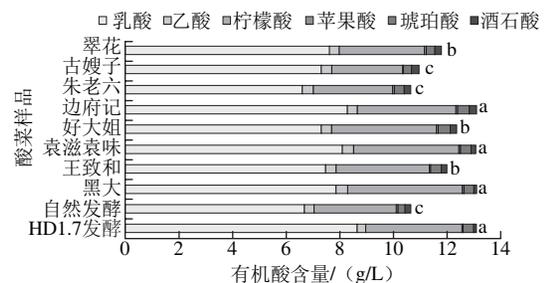
项目	评分标准		
	0~0.5分	0.6~1.5分	1.6~2.5分
色泽	色泽发暗或有灰褐色	色泽一般，无灰褐色	有光泽，菜叶呈微黄色
香气	无酸菜特有香气，有腐败气味	酸菜香气一般，无腐败气味	有酸菜特有香气，无异味
口味	口味差，酸度过大或无酸味	口味一般，酸度适中	口味浓郁，酸度适中，酸味自然纯正
脆度	组织过硬或过软，无脆性	组织稍软，脆性一般	菜形完整，软硬适中，组织脆嫩
整体评价	不喜欢	能接受	很喜欢

## 1.4 数据统计分析

每项实验均重复进行3次，数据以 $\bar{x} \pm s$ 表示。运用SPSS Statistics19软件对数据进行统计学分析， $P < 0.05$ 为差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 酸度与有机酸含量的比较



小写字母不同表示样品间差异显著 ( $P < 0.05$ )。

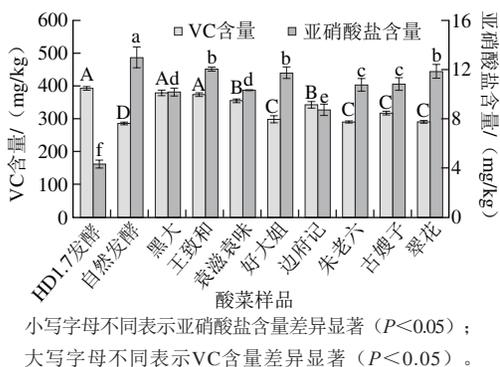
图1 不同酸菜样品中有机酸含量

Fig. 1 Organic acid concentrations in different pickled Chinese cabbages

如图1所示，黑大酸菜有机酸含量最高为 $(13.21 \pm 0.13)$  g/L，*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜为 $(13.20 \pm 0.17)$  g/L，有机酸含量最低的为朱老六酸菜 $(10.63 \pm 0.25)$  g/L。10种酸菜酸度范围为 $(6.87 \pm 0.07) \sim (8.18 \pm 0.06)$  g/L，酸度与有机酸含量正相关，其中袁滋袁味酸菜的酸度显著高于其他9种酸菜 ( $P < 0.05$ )。酸性环境能够抑制许多有害微生物的生长，保持酸菜的硬脆度，防止VC的降解<sup>[20-21]</sup>。从有机酸组成上看，在所有酸菜样品中，乳酸是含量最多的组分，占 $(59.02 \pm 0.54)\% \sim (66.92 \pm 0.69)\%$ 。乳酸含量是酸

菜营养程度的重要指标, 不仅提供清爽可口的酸味, 还具有防腐功能。*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜中乳酸占有机酸总量的(66.33±1.18)%, 且显著高于其他样品( $P<0.05$ )。柠檬酸可以为酸菜提供温和爽快、有新鲜感的感官品质, 也是酸菜发酵过程中风味形成的重要参考指标。10种酸菜中, 柠檬酸占有有机酸含量仅次于乳酸, 黑大酸菜中柠檬酸占有有机酸总量的(32.53±2.03)%, 显著高于其他样品( $P<0.05$ )。

### 2.2 亚硝酸盐及VC含量的比较



小写字母不同表示亚硝酸盐含量差异显著 ( $P<0.05$ ); 大写字母不同表示VC含量差异显著 ( $P<0.05$ )。

图2 不同酸菜样品中亚硝酸盐与VC含量

Fig. 2 The concentration of nitrite and VC in different pickle Chinese cabbages

如图2所示, 10种酸菜中亚硝酸盐含量范围为(4.30±0.33)~(12.95±0.86) mg/kg, 低于国家卫生标准20 mg/kg。其中*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜亚硝酸盐含量最低为(4.3±0.33) mg/kg, 其次较低的为边府记酸菜((8.68±0.48) mg/kg)和黑大酸菜((10.15±0.32) mg/kg)。*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜VC含量最高为(392.47±3.26) mg/kg。*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜、边府记酸菜和黑大酸菜均以乳酸菌为发酵剂, 产生大量的乳酸等有机酸, 降低硝酸盐还原酶的活性, 加速亚硝酸盐的降解, 减慢VC的降解速度<sup>[22-23]</sup>。

表3 不同酸菜样品挥发性化合物种类及相对含量

Table 3 Volatile flavor compounds and their relative contents in different pickled Chinese cabbages

化合物种类	相对含量/%									
	HD1.7发酵	自然发酵	黑大	王致和	袁滋袁味	好大姐	边府记	朱老六	古嫂子	翠花
酯类	31.69±1.23 <sup>a</sup>	31.69±2.12 <sup>a</sup>	23.71±1.82 <sup>c</sup>	31.66±1.54 <sup>d</sup>	27.28±1.56 <sup>b</sup>	20.06±1.38 <sup>d</sup>	24.67±1.23 <sup>c</sup>	21.65±2.11 <sup>d</sup>	24.84±1.87 <sup>c</sup>	23.76±1.53 <sup>c</sup>
烷类	21.04±1.72 <sup>e</sup>	15.52±1.22 <sup>e</sup>	18.22±1.41 <sup>d</sup>	25.82±1.24 <sup>b</sup>	29.21±1.63 <sup>b</sup>	24.96±1.72 <sup>b</sup>	31.74±2.13 <sup>a</sup>	22.24±1.89 <sup>e</sup>	28.47±1.87 <sup>b</sup>	17.93±1.67 <sup>d</sup>
苯及衍生物类	5.14±0.31 <sup>b</sup>	4.03±0.23 <sup>e</sup>	5.90±0.32 <sup>a</sup>	5.67±0.14 <sup>ab</sup>	5.97±0.51 <sup>a</sup>	4.21±0.39 <sup>e</sup>	5.69±0.23 <sup>ab</sup>	6.13±0.43 <sup>a</sup>	6.01±0.72 <sup>a</sup>	4.77±0.34 <sup>bc</sup>
萜类	9.77±0.72 <sup>b</sup>	6.37±0.45 <sup>d</sup>	10.93±0.98 <sup>a</sup>	7.50±0.51 <sup>c</sup>	5.72±0.43 <sup>c</sup>	8.29±1.02 <sup>bc</sup>	7.38±1.02 <sup>c</sup>	8.92±0.23 <sup>b</sup>	7.37±0.42 <sup>e</sup>	7.68±0.45 <sup>c</sup>
醛类	0.90±0.13 <sup>b</sup>	0.76±0.01 <sup>e</sup>	0.69±0.03 <sup>cd</sup>	0.78±0.02 <sup>c</sup>	0.92±0.03 <sup>b</sup>	1.18±0.09 <sup>b</sup>	0.59±0.04 <sup>d</sup>	0.75±0.03 <sup>c</sup>	1.04±0.07 <sup>b</sup>	1.47±0.32 <sup>a</sup>
酮类	6.81±0.13 <sup>c</sup>	6.78±0.32 <sup>e</sup>	9.48±0.43 <sup>a</sup>	3.00±0.11 <sup>e</sup>	8.14±0.23 <sup>b</sup>	4.30±0.12 <sup>f</sup>	5.90±0.23 <sup>d</sup>	4.78±0.17 <sup>e</sup>	5.07±0.18 <sup>e</sup>	7.02±0.14 <sup>c</sup>
萘及衍生物类	2.51±0.10 <sup>b</sup>	2.54±0.19 <sup>b</sup>	1.94±0.11 <sup>e</sup>	0.43±0.03 <sup>e</sup>	1.20±0.04 <sup>d</sup>	2.46±0.12 <sup>b</sup>	2.33±0.21 <sup>b</sup>	0.45±0.01 <sup>e</sup>	1.04±0.03 <sup>d</sup>	2.86±0.02 <sup>a</sup>
醚类	1.66±0.12 <sup>a</sup>	0.73±0.23 <sup>e</sup>	1.14±0.02 <sup>b</sup>	0.54±0.02 <sup>d</sup>	1.49±0.02 <sup>a</sup>	1.10±0.08 <sup>b</sup>	1.22±0.11 <sup>b</sup>	0.99±0.07 <sup>b</sup>	0.77±0.02 <sup>e</sup>	1.49±0.08 <sup>a</sup>
含硫化合物	5.41±0.24 <sup>d</sup>	1.24±0.20 <sup>f</sup>	4.12±0.12 <sup>b</sup>	1.22±0.32 <sup>c</sup>	3.03±0.12 <sup>c</sup>	4.27±0.21 <sup>b</sup>	1.13±0.04 <sup>c</sup>	3.32±0.08 <sup>c</sup>	2.54±0.14 <sup>d</sup>	2.61±0.16 <sup>d</sup>
杂环化合物	2.18±0.23 <sup>b</sup>	0.23±0.30 <sup>f</sup>	2.99±0.16 <sup>e</sup>	3.09±0.28 <sup>a</sup>	2.16±0.18 <sup>b</sup>	0±0 <sup>d</sup>	2.44±0.21 <sup>b</sup>	2.92±0.19 <sup>a</sup>	0.23±0.09 <sup>e</sup>	0.02±0 <sup>d</sup>
醇类	7.76±0.11 <sup>b</sup>	7.91±0.12 <sup>b</sup>	7.42±0.21 <sup>b</sup>	9.88±0.34 <sup>a</sup>	8.50±0.23 <sup>b</sup>	5.94±0.19 <sup>e</sup>	10.73±0.17 <sup>a</sup>	11.10±0.25 <sup>a</sup>	6.33±0.23 <sup>e</sup>	4.26±0.11 <sup>d</sup>
总含量	94.87±8.23 <sup>a</sup>	69.81±4.72 <sup>d</sup>	94.49±7.32 <sup>a</sup>	85.21±6.83 <sup>b</sup>	86.40±5.24 <sup>b</sup>	81.38±9.73 <sup>b</sup>	90.80±4.72 <sup>a</sup>	86.44±3.41 <sup>b</sup>	82.63±3.89 <sup>b</sup>	78.34±3.21 <sup>c</sup>
总数量/种	59±1 <sup>a</sup>	51±0 <sup>d</sup>	60±1 <sup>a</sup>	57±0 <sup>ab</sup>	57±0 <sup>ab</sup>	57±0 <sup>ab</sup>	57±1 <sup>ab</sup>	54±0 <sup>c</sup>	56±1 <sup>b</sup>	58±0 <sup>a</sup>

注: 同行肩标字母不同表示差异显著 ( $P<0.05$ )。

### 2.3 重要风味物质含量的比较

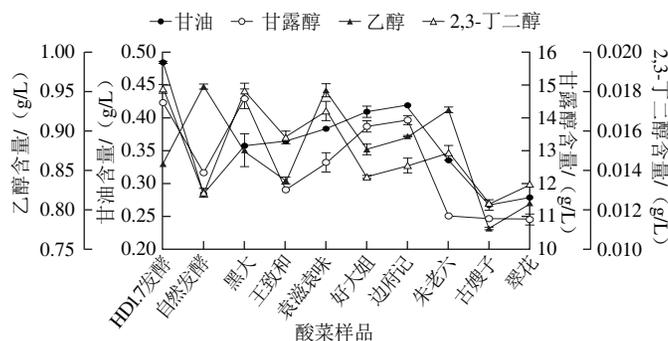


图3 不同酸菜样品中4种重要风味物质含量

Fig. 3 The concentrations of four important flavor compounds in different pickled Chinese cabbages

酸菜样品中甘油、甘露醇、乙醇、2,3-丁二醇的含量存在显著差别, 没有特异性关系(图3)。甘油含量较高的为*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜((0.48±0) g/L)和边府记酸菜(0.42±0) g/L; 甘露醇含量较高的为黑大酸菜((14.57±0.29) g/L)和*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜((14.47±0.06) g/L); 乙醇含量较多的为对照组酸菜((0.96±0) g/L)和袁滋袁味酸菜((0.95±0.01) g/L); 黑大酸菜和*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜中2,3-丁二醇的含量均为(0.018±0) g/L。这些代谢产物的含量差异与pH值及有机酸含量没有相关性。由于*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜和黑大酸菜均以同型乳酸发酵菌作为发酵剂, 其代谢产物主要为乳酸, 从而降低酸菜产品中乙醇、乙酸等异性乳酸发酵的代谢产物。这也许是由于商品酸菜在中人为加入山梨酸钾、脱氢乙酸钠等食品添加剂所致。

### 2.4 挥发性化合物分析

由图4可知, 酸菜样品之间代谢物存在显著差异, 能够很好地分离。通过PLS-DA模型, 筛选变量重要性

投影大于1的组分作为差异代谢产物, 主要为异硫氰酸甲酯、软脂酸、十五烷、月桂烯、2-庚酮、2-甲基二硫等, 均是酸菜风味的来源成分。在不同酸菜样品之间, 代谢物丰度也存在显著差异 ( $P < 0.05$ )。如表3所示, 从种类上看, *L. paracasei* HD1.7发酵酸菜挥发性化合物种类共(59±1)种, 最少的为自然发酵酸菜(51±0)种。从相对含量上看, *L. paracasei* HD1.7发酵酸菜(94.87±8.23%)和黑大酸菜(94.49±7.32%)挥发性化合物的总含量显著高于其他酸菜 ( $P < 0.05$ )。

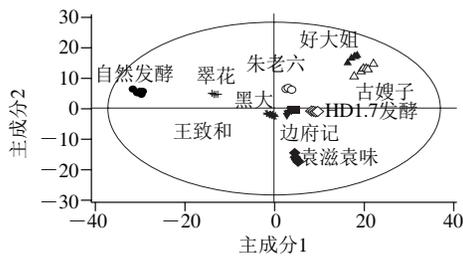


图4 不同酸菜样品代谢物PCA模型

Fig. 4 PCA analysis of metabolites in different pickled Chinese cabbages

酯类是所检测到挥发性化合物中种类最多、相对含量最为丰富的物质, 己酸乙酯具有强烈的水果香气, 味甜爽口, 对酸菜的风味贡献十分重要<sup>[24-25]</sup>。酯类较高的为*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜(31.69±1.23%)、黑大酸菜(23.70±1.82%), 最少的为袁滋袁味酸菜(20.06±1.38%)。醛类可以赋予酸菜清香、坚果香和果香<sup>[26-27]</sup>。好大姐酸菜、古嫂子酸菜、翠花酸菜醛类物质较高分别为(1.18±0.09)%、(1.04±0.07)%、(1.47±0.32)%。边府记酸菜含量最低为(0.59±0.04)%。不同酸菜中烷类物质的含量较高, 但对酸菜风味的贡献不大。酮类赋予食品奶油的香味, 其中3-甲基-2-丁酮具有黄油的香气、2-庚酮具有清香的气味<sup>[25]</sup>。酮类较高的为黑大酸菜(9.48±0.43%)、袁滋袁味(8.14±0.23%), 最少的为王致和酸菜(3.00±0.11%)。硫化物来源于白菜本身, 含硫氨基酸最终转化为含硫化合物<sup>[28]</sup>。*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜中含硫化合物最高为(5.41±0.24)%, 其次为黑大酸菜(4.12±0.12)%, 最少的为边府记酸菜(1.13±0.04)%。乳酸菌可以将大白菜中的糖类转化为乙醇、异戊醇等醇类, 其赋予酸菜水果香、甜香以及酒香味<sup>[29-30]</sup>。*L. paracasei* HD1.7进行乳酸主要产物的同型乳酸发酵, 因此*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜醇类物质的相对含量较低仅为(7.76±0.11)%, 相对含量较高的为边府记酸菜(10.73±2.18%)、朱老六酸菜(11.10±2.62)%。综上可知, 不同酸菜样品挥发性化合物的组成及相对含量存在较大差别, 无规律可寻, 可能是由于外源的加入不同发酵剂、添加剂, 且添加剂的含量和种类并不清楚, 以及原材料的差异所导

致。*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜中各挥发性化合物均处于较高水平, 因此风味浓郁。

## 2.5 酸菜感官评价

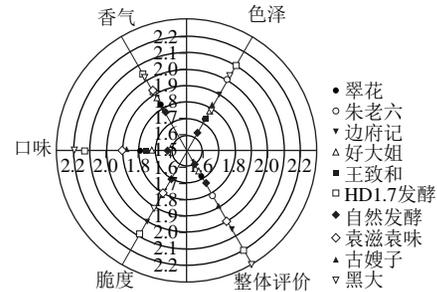


图5 不同酸菜样品感官评价结果

Fig. 5 Sensory evaluation of different pickle Chinese cabbages

不同酸菜样品感官评价评分从大到小依此是: 黑大酸菜、*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜、边府记酸菜、袁滋袁味酸菜、古嫂子酸菜、朱老六酸菜、王致和酸菜、翠花酸菜、好大姐酸菜、自然发酵酸菜(图5)。色泽、香气、口味、脆度等指标进行评价, *L. paracasei* HD1.7发酵酸菜的分数高于其他9种 ( $P < 0.05$ )。*L. paracasei* HD1.7作为发酵剂可显著改善酸菜的感官品质。

## 3 结论

本研究以分离自酸菜发酵液的*L. paracasei* HD1.7为发酵剂, 利用HPLC和GC-MS技术, 比较分析了*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜、自然发酵酸菜及8种商品酸菜样品酸度及代谢物。黑大酸菜、*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜、边府记酸菜和袁滋袁味酸菜中有机酸含量显著高于其他几种酸菜 ( $P < 0.05$ )。其中乳酸是有机酸中的主要成分。不同酸菜样品中, 酸度与VC含量呈正相关, 与亚硝酸盐含量呈负相关。其中*L. paracasei* HD1.7发酵酸菜中, 酸度较高, VC含量最大, 亚硝酸盐含量最低。不同商品酸菜样品中甘油、甘露醇、乙醇、2,3-丁二醇无规律性差异。不同样品中挥发性风味物质的种类和相对含量均有显著差异, *L. paracasei* HD1.7发酵酸菜挥发性成分种类最多, 达(59±1)种, 相对总含量为(94.87±8.23)%, 显著高于其他样品 ( $P < 0.05$ )。*L. paracasei* HD1.7作为酸菜发酵剂, 可以增加酸菜的酸度, 降低亚硝酸盐含量, 防止VC降解, 增加风味物质种类和含量, 从而提高酸菜安全性和营养价值。

## 参考文献:

- [1] 陈功. 试论中国泡菜历史与发展[J]. 食品与发酵科技, 2010, 46(3): 1-5. DOI:10.3969/j.issn.1674-506X.2010.03-001.
- [2] PEDERSON C S. Sauerkraut[J]. Advanced in Food Research, 1960, 10: 233-291.

- [3] 李时珍. 本草纲目: 第2册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1977.
- [4] 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, 32(3): 8-11.
- [5] LIU S N, HAN Y, ZHOU Z J. Lactic acid bacteria in traditional fermented Chinese foods[J]. Food Research International, 2011, 44(3): 643-651. DOI:10.1016/j.foodres.2010.12.034.
- [6] MONTET D, RAY R C, ZAKHIA-ROZIS N. Lactic acid fermentation of vegetables and fruits[J]. Microorganisms and Fermentation of Traditional Foods, 2014: 108-115.
- [7] 武俊瑞, 张苗, 蔡森, 等. 自然发酵酸菜发酵液中化学成分测定[J]. 食品科学, 2012, 33(16): 117-119.
- [8] 杨瑞, 张伟, 徐小会. 泡菜发酵过程中主要化学成分变化规律的研究[J]. 食品工业科技, 2005, 26(2): 95-98.
- [9] ANTIGNAC J P, COURANT F, PINEL G, et al. Mass spectrometry-based metabolomics applied to the chemical safety of food[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(2): 292-301. DOI:10.1016/j.trac.2010.11.003.
- [10] MOZZI F, ORTIZ M E, BLECKWEDEL J, et al. Metabolomics as a tool for the comprehensive understanding of fermented and functional foods with lactic acid bacteria[J]. Food Research International, 2013, 54(1): 1152-1161. DOI:10.1016/j.foodres.2012.11.010.
- [11] 杨利玲, 杜鹃, 崔瑞峰, 等. 有机蔬菜与普通蔬菜VC及亚硝酸盐含量的测定分析[J]. 黑龙江农业科学, 2014(8): 106-108.
- [12] 苏扬, 陈云川. 泡菜的风味化学及呈味机理的探讨[J]. 中国调味品, 2001(4): 28-31.
- [13] 周相玲, 胡安胜, 王彬, 等. 人工接种泡菜与自然发酵泡菜风味物质的对比分析[J]. 中国酿造, 2011, 30(1): 159-160.
- [14] KHAKIMOV B, BAK S, ENGELSEN S B. High-throughput cereal metabolomics: current analytical technologies, challenges and perspectives[J]. Journal of Cereal Science, 2014, 59(3): 393-418. DOI:10.1016/j.jcs.2013.10.002.
- [15] JEONG S H, JUNG J Y, LEE S H, et al. Microbial succession and metabolite changes during fermentation of dongchimi, traditional Korean watery kimchi[J]. International Journal of Food Microbiology, 2013, 164: 46-53. DOI:10.1016/j.ijfoodmicro.2013.03.016.
- [16] 国家标准化管理委员会. 食品中总酸的测定: GB/T 12456—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 12.
- [17] 李军. 紫外分光光度法测定果蔬中的VC[J]. 河北职业技术学院学报, 2000, 14(1): 41-44.
- [18] 蒋华, 陈卫, 赵建新, 等. 分光光度法测定乳酸菌发酵体系中甘露醇的含量[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(4): 105-107.
- [19] 韩德权, 王艺, 孙庆申, 等. 纳他霉素提高酸菜感官品质的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(23): 314-316.
- [20] JUNG J Y, LEE S H, LEE H J, et al. Microbial succession and metabolite changes during fermentation of saeu-jeot: traditional Korean salted seafood[J]. Food Microbiology, 2013, 34: 360-368. DOI:10.1016/j.fm.2013.01.009.
- [21] LEE N K, KIM S Y, HAN K J, et al. Probiotic potential of *Lactobacillus* strains with anti-allergic effects from kimchi for yogurt starters[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 58: 130-134. DOI:10.1016/j.lwt.2014.02.028.
- [22] 何淑玲, 李博, 籍保平, 等. 泡菜中亚硝酸盐问题的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(11): 85-87.
- [23] 吴晖, 刘冬梅, 余以刚, 等. 泡菜中亚硝酸盐的研究进展[J]. 现代食品科技, 2007, 23(7): 63-66.
- [24] HAN X, YI H, ZHANG L, et al. Improvement of fermented Chinese cabbage characteristics by selected starter cultures[J]. Journal of Food Science, 2014, 79(7): 1387-1392. DOI:10.1111/1750-3841.12495.
- [25] LEE S H, JUNG J Y, JEON C O. Effects of temperature on microbial succession and metabolite change during saeu-jeot fermentation[J]. Food Microbiology, 2014, 38: 16-25. DOI:10.1016/j.fm.2013.08.004.
- [26] ANTIGNAC J P, COURANT F, PINEL G, et al. Mass spectrometry-based metabolomics applied to the chemical safety of food[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(2): 292-301. DOI:10.1016/j.trac.2010.11.003.
- [27] YAN P M, XUE W T, TAN S S, et al. Effect of inoculating lactic acid bacteria starter cultures on the nitrite concentration of fermenting Chinese paocai[J]. Food Control, 2008, 19: 50-55. DOI:10.1016/j.foodcont.2007.02.008.
- [28] JUNG J Y, 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, 2012, 153: 378-387. DOI:10.1016/j.ijfoodmicro.2011.11.030.
- [29] WANG C Y, LIN P R, NG C C, et al. Probiotic properties of *Lactobacillus* strains isolated from the feces of breast-fed infants and Taiwanese pickled cabbage[J]. Anaerobe, 2010, 16(6): 578-585. DOI:10.1016/j.anaerobe.2010.10.003.
- [30] ZHANG L L, DU M. Improvement of fermented Chinese cabbage characteristics by selected starter cultures[J]. Journal of Food Science, 2014, 79: 1387-1392. DOI:10.1111/1750-3841.12495.