

不同年份长期发酵大头菜挥发性风味物质对比分析

聂鑫¹, 陈泓帆², 张崑², 王卫³, 刘达玉², 吴华昌¹, 罗淮良⁴, 赵志平^{2*}

(1. 四川旅游学院食品学院, 四川成都 610100) (2. 成都大学食品与生物工程学院, 四川成都 610106)

(3. 成都大学肉类加工四川省重点实验室, 四川成都 610106) (4. 自贡市泰福农副产品加工厂, 四川自贡 643000)

摘要: 为研究不同年份长期发酵大头菜挥发性风味物质的不同, 以四川长期发酵6年(6Y)、8年(8Y)、10年(10Y)大头菜为研究对象, 采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对3种不同年份长期发酵大头菜的挥发性风味物质进行测定, 并结合多元统计分析进行分析。结果表明, 3种大头菜中共检出58种挥发性风味成分, 其中酸类35种、醇类12种、酯类5种、醛类4种及酮类2种。发酵过程中, 酯类物质的含量呈先下降后上升趋势, 酸类物质含量呈先上升后下降趋势, 醇类物质含量呈下降趋势。酸类化合物是长期发酵大头菜中含量最丰富的挥发性风味化合物, 在三种大头菜中分别占比73.05%、78.07%和60.42%, 酯类物质含量由2.36%上升至17.72%, 多元统计分析表明3种长期发酵大头菜挥发性风味成分存在显著性差异。数据分析表明各类风味物质在发酵过程中发生了不同程度的化学反应生成其他类的风味成分, 从而形成了不同年份长期发酵大头菜的独特风味。该研究揭示了大头菜长期发酵过程中风味物质的变化趋势, 为长期发酵大头菜产品的开发提供了一定的理论依据。

关键词: 大头菜; 长期发酵; 挥发性风味; 气相色谱-质谱联用; 多元统计分析

文章编号: 1673-9078(2023)05-234-241

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.5.0625

Comparative Analysis of Volatile Flavor Compounds in Long-term Fermented Kohlrabies for Different Time Periods

NIE Xin¹, CHEN Hongfan², ZHANG Yin², WANG Wei³, LIU Dayu², WU Huachang¹, LUO Huailiang⁴, ZHAO Zhiping^{2*}

(1. College of Food Science and Technology, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China)

(2. College of Food and Biological Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

(3. Meat Processing Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

(4. Zigong Taifu Agricultural and Sideline Products Processing Factory, Zigong 643000, China)

Abstract: In order to study the differences in the volatile flavor compounds of long-terms fermented kohlrabies for different time periods, Sichuan long-term fermented kohlrabies for 6 years (6Y), 8 years (8Y) and 10 years (10Y) were employed in the present study. The volatile flavor compounds of the three long-term fermented kohlrabi were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), combined with multivariate statistical analysis. The results showed that 58 volatile flavor compounds were detected in the three long-term fermented kohlrabies, including 35 acids, 12 alcohols, 5 esters, 4 aldehydes and 2 ketones. During fermentation, the content of esters first declined then increased, the content of acids first increased then declined, and the alcohol content showed a decreasing trend. Acidic compounds were the most abundant volatile flavor compounds in long-term fermented kohlrabi, accounting for 73.05%, 78.07% and 60.42% of the 6Y, 8Y and 10Y fermented kohlrabi, respectively. The content of esters increased from 2.36% to 17.72%. Multivariate statistical analysis showed that there were significant differences in the volatile flavor components of the three long-term fermented kohlrabi. Data analysis showed that various flavor

引文格式:

聂鑫,陈泓帆,张崑,等.不同年份长期发酵大头菜挥发性风味物质对比分析[J].现代食品科技,2023,39(5):234-241.

NIE Xin, CHEN Hongfan, ZHANG Yin, et al. Comparative Analysis of volatile flavor compounds in long-term fermented kohlrabies for different time periods [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(5): 234-241.

收稿日期: 2022-05-17

基金项目: 四川省重点研发计划项目(2022YFN0014; 2021YFQ0072); 四川省科技计划项目(2021YJ0275); 四川省重点实验室开放基金(2019GTY004)

作者简介: 聂鑫(1985-), 女, 博士, 实验师, 研究方向: 食品生物技术, E-mail: sichuanniexin@163.com

通讯作者: 赵志平(1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 农产品加工与安全, E-mail: zhaozhiping@cdu.edu.cn

substances underwent different degrees of chemical reactions during the fermentation process, causing the formation of unique flavors of long-term fermented kohlrabi for different years. The present study revealed the changing trend of flavor substances during long-term fermentation of kohlrabi, and provides a theoretical basis for the development of long-term fermented kohlrabi products.

Key words: kohlrabi; long-term fermentation; volatile flavor; gas chromatography-mass spectrometry; multivariate statistical analysis

大头菜(*Brassica rapa* Linn. var. *rapa*), 学名芥菜, 是芥菜的根用型变种, 为十字花科芸薹属一年生草本植物, 根部膨大、肉质坚实, 含有丰富的维生素、膳食纤维、蛋白质和矿物质^[1-3]。大头菜除了具有较高的食用价值外, 还具有生津开胃、抗菌消肿、利尿除湿、提神醒脑的功效^[4]。长期食用芸薹属植物可以有效降低结肠癌、直肠癌、心血管疾病、退行性疾病、免疫功能障碍和老年性黄斑变性等疾病的发生率^[5,6]。大头菜生食具有强烈的芥辣味, 并略带苦味, 不宜生食^[7], 通常通过腌制、发酵去除辣味和苦味后食用。发酵大头菜口感脆嫩、香味浓郁、味道鲜美, 是餐桌上常见的佐餐佳品。

发酵大头菜的风味受原料品质、发酵剂、发酵工艺等多种因素的影响。郭壮等^[8]采用电子舌技术对不同产地的三种腌制大头菜的滋味品质进行了测定分析, 发现不同产地的腌制大头菜整体滋味存在显著性差异。赵慧君等^[9]在电子舌技术的基础上结合 GC-MS 技术对不同产地的两种大头菜的挥发性风味物质进行分析, 结果表明两种大头菜的挥发性风味物质在种类和含量上均存在显著差异。发酵剂是影响发酵大头菜成品风味的重要因素, 洪冰等^[10]采用 SDE-GC-MS 对接种发酵和自然发酵两种大头菜挥发性风味成分进行对比分析, 发现两种发酵大头菜挥发性风味物质主要以酯类、醇类、醛类为主, 但接种发酵产生的挥发性风味物质显著高于自然发酵。侯爱香等^[11]研究发现添加发酵剂的发酵大头菜风味优于自然发酵大头菜, 且添加复合菌种发酵的大头菜优于单一菌种发酵大头菜。发酵工艺也是影响发酵大头菜风味品质的重要因素, 巢雨舟等^[12]研究了二次发酵大头菜的挥发性风味物质, 发现二次发酵大头菜的风味物质更加丰富, 且酸味更强。

目前, 关于不同年份长期发酵大头菜挥发性风味物质的研究鲜有报道, 为探究不同年份长期发酵大头菜的挥发性风味物质变化规律, 本研究利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对发酵6年、8年和10年的长期发酵大头菜的挥发性风味物质进行了分析, 以期揭示大头菜长期发酵过程中风味物质的变化趋势, 并为大头菜产品的研发提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

发酵大头菜由自贡市泰福农副产品加工厂提供, 取样后于4℃冰箱保存。

1.2 仪器与设备

赛多利斯万分之一天平, 上海民桥精密科学仪器有限公司; BCD-452WDPF 冷藏冰箱, 青岛海尔集团; 5977A-7890B 型气相色谱-质谱联用仪(含 PAL3 自动进样器), 美国安捷伦公司; HP-5MS UI(30 m×0.25 mm×0.25 μm) 色谱柱, 美国安捷伦公司; SH-SPME-09 PA/PDMS 固相微萃取探针, 青岛盛瀚色谱技术有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 大头菜的制备

将大头菜自然风干 20~40 d 后, 添加质量分数 6%~10% 食盐腌制 2~6 d(上、中和下层分别占比 60%、30%和 10%); 翻缸添加质量分数 2%~5% 食盐(上、中和下层分别占比 60%、30%和 10%), 腌制 2~5 d 后起缸; 添加质量分数 2%~15% 的黄糖, 翻拌均匀, 入坛密封发酵 6 年、8 年和 10 年, 分别命名为 6Y、8Y 和 10Y。长期发酵大头菜的大小较发酵初期大幅缩小, 且颜色发生显著变化, 6Y、8Y 和 10Y 大头菜分别呈现微黄色、浅黑色和黑色。

1.3.2 GC-MS 检测

精确称取 3 g 粉碎后的大头菜装于 15 mL 的顶空瓶中密封, 设置 CTC 自动进样器对样品进行前处理, 每组取三个平行样, 条件如下:

色谱条件: 参照张旭等^[13]的分析方法, 并稍作改进。色谱柱为 HP-5MS UI(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 压力为 32.0 kPa; 流速为 1.0 mL/min; 载气为 He 气, 不分流进样; 进样口温度为 250℃; 程序升温: 起始温度为 40℃, 保持 1 min, 以 5℃/min 升至 80℃, 再以 3℃/min 升到 160℃, 并保持 1 min, 再以 20℃/min 升到 200℃, 并保持 1 min。

质谱条件: EI 电子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度为 230℃, 四级杆温度为 150℃; 检测器电压为 350 V; 质量扫描范围 50~550 *m/z*。

定性: 对化合物进行分析, 将得到的数据在仪器的 NIST 14.L 谱库中进行检索和匹配。

定量: 对总离子流色谱图用峰面积归一化定量, 得出各组分的相对含量。

1.3.3 数据分析

采用 Excel 2019 进行数据统计, 采用 SPSS 28.0.1 进行显著性分析, 采用 R 语言 (v3.3.2) 的 pheatmap 程序包进行层次聚类分析。主成分分析 (PCA) 和正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA) 由 SIMCA (14.1) 完成, 其余图采用 Origin 2021 绘制。

2 结果与讨论

2.1 挥发性风味物质分析

三种长期发酵大头菜中共检出 58 种挥发性风味物质, 如表 1 所示, 主要包括酸类化合物 35 种、醇类化合物 12 种、酯类化合物 5 种、醛类化合物 4 种及酮类化合物 2 种。三种长期发酵大头菜挥发性风味物质含量有显著性差异 (图 1)。6Y 大头菜中共检出 55 种挥发性化合物, 包括酸类化合物 34 种、醇类化合物 12 种、酯类化合物 4 种、醛类化合物 4 种及酮类化合物 1 种, 相对含量分别为 73.05%、18.89%、2.36%、4.75% 和 0.94%。8Y 大头菜中共检出 57 种挥发性化合物, 包括

酸类化合物 35 种、醇类化合物 12 种、酯类化合物 4 种、醛类化合物 4 种及酮类化合物 2 种, 相对含量分别为 78.07%、15.23%、1.87%、3.97% 和 0.87%。10Y 大头菜中共检出 56 种挥发性化合物, 包括酸类化合物 35 种、醇类化合物 11 种、酯类化合物 5 种、醛类化合物 4 种及酮类化合物 1 种, 相对含量分别为 60.42%、13.17%、17.72%、7.18% 和 1.5%。酸类化合物是长期发酵大头菜中最主要的挥发性风味物质, 其次是醇类。2,3-丁二醇、丙三醇、肌醇、苹果酸、肉桂酸、D-葡萄糖-1-磷酸、软脂酸是传统发酵大头菜主要的风味物质。与 Xiong 等^[14]的研究结果一致, 发酵过程中 2,3-丁二醇的含量呈先升后降的趋势。发酵过程中, 糖类物质经一系列酶促反应生成乙偶姻, 乙偶姻在乙偶姻还原酶的作用下生成 2,3-丁二醇和乳酸等副产物, 该反应进程可逆^[15], 随着发酵的进行体系中乳酸含量不断上升, 反应逆向进行, 2,3-丁二醇含量逐渐下降。随着发酵时间的不断延长, 发酵大头菜中的酸类和醇类化合物不断下降, 酯类物质不断上升, 可能是由于酸类物质和醇类物质在一定条件下发生酯化反应生成酯类物质所致^[16]。为更直观地表现三种长期发酵大头菜各类风味物质的含量差异, 对风味物质进行层次聚类分析, 并以热图形式呈现 (图 2)。

表 1 长期发酵大头菜挥发性风味物质种类及含量

Table 1 Types and contents of volatile flavor compounds in long-term fermented kohlrabi

| 序号 | 化合物种类与名称 | 相对含量/% | | |
|----|---------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 6Y | 8Y | 10Y |
| 1 | 丙二醇 | 0.02±0.01 ^A | 0.01±0.01 ^A | - |
| 2 | 2,3-丁二醇 | 4.39±0.06 ^A | 4.76±0.01 ^B | 3.51±0.08 ^C |
| 3 | 2-甲基丙烷-1,2-二醇 | 0.02±0.01 ^A | 0.01±0.01 ^A | 0.02±0.02 ^A |
| 4 | 1-辛醇 | 0.03±0.03 ^A | 0.01±0.01 ^A | 0.04±0.04 ^A |
| 5 | 磷酸甲醇 | 0.03±0.03 ^A | 0.03±0.03 ^A | 0.34±0.02 ^B |
| 6 | 丙三醇 | 5.51±0.01 ^A | 3.94±0.02 ^B | 0.63±0.09 ^C |
| 7 | 醇类 1,2,4-丁三醇 | 0.34±0.01 ^A | 0.25±0.03 ^B | 1.42±0.02 ^C |
| 8 | 丁烷-1,2,3,4-四醇 | 2.08±0.01 ^A | 0.55±0.01 ^B | 0.41±0.05 ^C |
| 9 | 木糖醇 | 0.70±0.01 ^A | 0.55±0.01 ^B | 0.34±0.02 ^C |
| 10 | 阿拉伯醇 | 0.33±0.01 ^A | 0.27±0.01 ^B | 0.39±0.03 ^C |
| 11 | 山梨糖醇 | 0.34±0.01 ^A | 0.60±0.04 ^B | 0.04±0.04 ^C |
| 12 | 肌醇 | 5.04±0.07 ^A | 4.24±0.04 ^B | 6.04±0.14 ^C |
| | 总计 | 18.89 | 15.23 | 13.17 |
| 13 | 2-吡咯烷二酮 | 0.94±0.07 ^A | 0.84±0.01 ^A | 1.5±0.07 ^B |
| 14 | 酮类 4-(5-甲基-2-咪喃尼)-2-丁酮 | - | 0.03±0.03 ^A | - |
| | 总计 | 0.94 | 0.87 | 1.50 |
| 15 | 琥珀酸半醛 | 0.34±0.01 ^A | 0.25±0.03 ^B | 0.36±0.01 ^C |
| 16 | 对羟基苯甲醛 | 0.04±0.03 ^A | 0.03±0.03 ^A | 0.08±0.08 ^A |
| 17 | 醛类 2-氨基-3,4,5,6-四羟基己醛 | 1.30±0.06 ^A | 0.90±0.06 ^B | 3.93±0.03 ^C |
| 18 | D-半乳糖醛 | 3.07±0.02 ^A | 2.79±0.01 ^B | 2.81±0.06 ^B |
| | 总计 | 4.75 | 3.97 | 7.18 |

续表 1

| 序号 | 化合物种类与名称 | 相对含量/% | | |
|----|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 6Y | 8Y | 10Y |
| 19 | 亚麻油酸酯 | 0.03±0.03 ^A | 0.25±0.03 ^B | 1.02±0.06 ^C |
| 20 | 丁烯内酯 | 0.62±0.06 ^A | 0.52±0.04 ^{AB} | 0.43±0.07 ^B |
| 21 | 酯类 | 3-羟基异戊酸酯 | - | 13.65±0.02 ^B |
| 22 | | 羟甲氧甲酸酯 | 0.27±0.06 ^A | 1.11±0.03 ^C |
| 23 | | 丙酮酸磷酸酯 | 1.44±0.05 ^A | 1.50±0.06 ^C |
| | | 总计 | 2.36 | 1.87 |
| 24 | 丙二酸 | 3.38±0.05 ^A | 1.94±0.02 ^B | 0.78±0.06 ^C |
| 25 | 2-羟基乙酸 | 0.04±0.03 ^A | 0.03±0.03 ^A | 0.40±0.04 ^B |
| 26 | 4-羟基丁酸 | 0.74±0.05 ^A | 0.55±0.01 ^B | 0.78±0.06 ^A |
| 27 | 磷酸 | 13.41±0.01 ^A | 13.5±0.06 ^B | 1.03±0.05 ^C |
| 28 | 烟酸 | 0.04±0.03 ^A | 0.02±0.02 ^A | 0.04±0.04 ^A |
| 29 | 乙基丙二酸 | 1.67±0.04 ^A | 1.39±0.01 ^B | 1.46±0.02 ^C |
| 30 | 琥珀酸 | 1.00±0.03 ^A | 0.82±0.02 ^B | 1.04±0.04 ^A |
| 31 | 2,3-二羟基丁酸 | 0.33±0.01 ^A | 0.25±0.03 ^B | 0.66±0.06 ^C |
| 32 | 丁二酸 | 0.65±0.03 ^A | 0.49±0.07 ^B | 1.13±0.05 ^C |
| 33 | 壬酸 | 0.34±0.01 ^A | 0.27±0.01 ^B | 0.32±0.04 ^A |
| 34 | 1-氨基-1-环戊二酸 | 1.04±0.01 ^A | 1.46±0.06 ^B | 4.38±0.07 ^C |
| 35 | 2,3-二磷酸甘油酸 | 0.62±0.06 ^A | 0.22±0.06 ^B | 0.27±0.09 ^B |
| 36 | 2-羟基丁酸 | 1.09±0.05 ^A | 0.56±0.01 ^B | 1.11±0.03 ^A |
| 37 | 苹果酸 | 3.85±0.05 ^A | 6.46±0.02 ^B | 7.23±0.03 ^C |
| 38 | 肉桂酸 | 19.57±0.02 ^A | 28.26±0.03 ^B | 17.59±0.04 ^C |
| 39 | 5-羟甲基-2-咪唑羧酸 | - | 0.22±0.06 ^B | 1.13±0.05 ^C |
| 40 | 2-氨基-3-甲基琥珀酸 | 1.08±0.04 ^A | 1.18±0.06 ^A | 2.49±0.03 ^B |
| 41 | 酸类 | 2-羟戊二酸 | 2.07±0.13 ^A | 2.38±0.14 ^B |
| 42 | | 6-氨基烟酸 | 0.42±0.06 ^A | 0.74±0.02 ^C |
| 43 | | L-酒石酸 | 0.08±0.07 ^A | 0.29±0.07 ^B |
| 44 | | 氮甲环酸 | 0.74±0.04 ^A | 0.32±0.04 ^C |
| 45 | | 邻苯二甲酸 | 0.99±0.03 ^A | 0.71±0.01 ^C |
| 46 | | 甘油磷酸 | 0.02±0.01 ^A | 0.03±0.03 ^A |
| 47 | | D-阿拉伯酸 | 0.72±0.03 ^A | 0.63±0.09 ^{AB} |
| 48 | | D-葡萄糖-1-磷酸 | 7.84±0.05 ^A | 7.24±0.04 ^C |
| 49 | | 奎宁酸 | 0.42±0.06 ^A | 0.33±0.03 ^A |
| 50 | | 半乳糖醛酸 | 0.74±0.04 ^A | 0.08±0.08 ^C |
| 51 | 聚半乳糖醛酸 | 1.74±0.02 ^A | 1.83±0.03 ^C | |
| 52 | 6-(2,2,2-三氟乙氧基)烟酸 | 0.29±0.04 ^A | 0.33±0.03 ^A | |
| 53 | 丁-葡萄糖酸 | 0.61±0.07 ^A | 0.41±0.05 ^C | |
| 54 | 软脂酸 | 5.54±0.03 ^A | 0.08±0.08 ^C | |
| 55 | 尿囊酸 | 1.03±0.01 ^A | 1.00±0.08 ^A | |
| 56 | 硬脂酸 | 0.32±0.02 ^A | 0.41±0.05 ^C | |
| 57 | 亚麻酸 | 0.04±0.03 ^A | 1.12±0.04 ^C | |
| 58 | 油酸 | 0.63±0.05 ^A | 0.69±0.03 ^A | |
| | 总计 | 73.05 | 78.07 | 60.42 |

注: 同行右肩不同的大写字母表示具有显著性差异 ($P<0.05$)。

酸类物质是酱腌菜产品中最重要呈味物质，也是长期发酵大头菜中最主要的挥发性风味物质，酸类化合物的形成与乳酸发酵、糖类和蛋白质代谢有关^[17]。6Y、8Y、10Y 大头菜中酸类化合物的相对含量分别为 73.05%、78.07%和 60.42%，对长期发酵大头菜的风味起到了决定性作用。其中丁二酸、琥珀酸、2,3-二羟基丁酸、2-羟戊二酸、2-羟基己酸、2-氨基-3-甲基琥珀酸、1-氨基-1-环戊二酸等酸类物质的含量呈不断上升的趋势。肉桂酸是发酵过程中含量最高的风味物质，具有桂皮的香气，作为食品添加剂被广泛应用于香精香料中。肉桂酸盐具有较强的抑菌能力，尤其是对易引起食品腐败的微生物有较好的抑制作用^[18]，因而广泛应用于食品防腐剂。此外，肉桂酸在预防心肌缺血、降低再灌注损伤上也具有重要作用^[19]。柠檬酸、酒石酸、琥珀酸、苹果酸等有机酸具有清爽的酸味，并赋予产品发酵的清香^[20]。在发酵过程中，乳酸菌除了进行代谢产生乳酸以外，还可以将酸类物质转化为酯、酮、醇、醛等其他风味物质^[21]，因此酸的含量呈先增后减的变化趋势。另外，酸类物质还是植物体内诸多生命活动的中间产物，对调节植物体生命活动具有重要作用，如水杨酸等含复合苯环羧酸及其衍生物在植物中具有诱导局部和系统获得抗性的作用^[22]，苹

果酸可以增加植物对水分胁迫的耐受性^[23]。

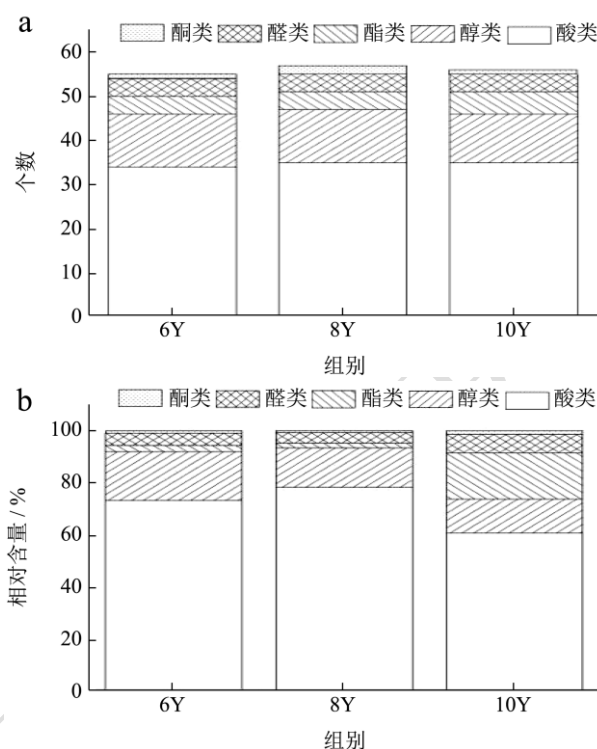


图1 长期发酵大头菜风味物质种类 (a) 及相对含量 (b)
Fig.1 Types (a) and relative contents (b) of flavor compounds in long-term fermented kohlrabi

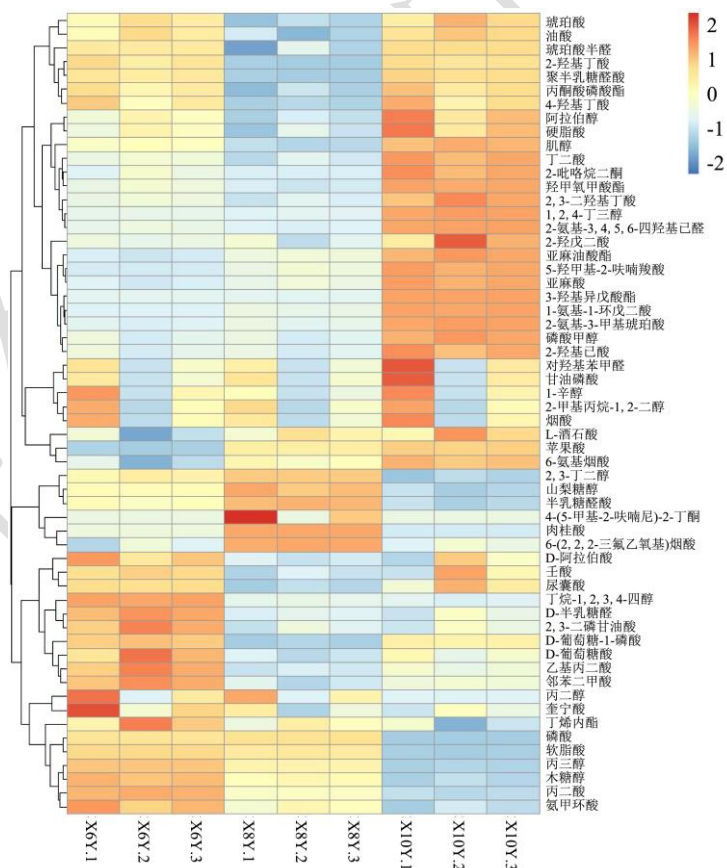


图2 长期发酵大头菜风味物质差异分析

Fig.2 Difference analysis of flavor compounds of long-term fermented kohlrabi

醇类物质是长期发酵大头菜风味的重要组成部分，主要来源于脂肪的氧化分解、甲基酮代谢以及氨基酸代谢^[24-26]。饱和醇类物质的感官阈值较高^[27,28]，对产品风味的贡献有限，但醇类物质可通过酯化反应产生阈值低且具有果香味的酯类物质^[1]。随着发酵时间的延长，长期发酵大头菜中的醇类物质含量逐渐下降，酯类物质含量不断上升，说明在发酵过程中，部分醇类物质可能转化为酯类物质，对大头菜的风味形成起到了重要作用。

酯类物质主要由酸和醇发生酯化反应产生^[16,29]，酯类化合物大多具有愉快的水果香气，可以赋予发酵食品以水果香味，对发酵食品的风味有重要影响^[30]。与陈艳等^[31]的研究结果相反，在本实验中，酯类物质的含量呈不断上升趋势，可能是由于新鲜大头菜中丰富的异硫氰酸酯类物质在发酵初期逐步降解，导致酯类物质不断降低，长期发酵后丰富的酸类和醇类物质发生酯化反应引起长期发酵大头菜中的酯类物质含量上升，本实验中酸类和醇类物质的下降也印证这一推断。醛类物质来源于不饱和脂肪酸的氧化裂解^[32-34]，阈值普遍较低，且其气味有叠加作用，因此醛类物质对食品风味有较大影响^[35]。发酵过程中，大头菜中的醛类物质整体呈上升趋势。酮类物质是由不饱和脂肪酸氧化形成，具有花果香和甘草风味，对发酵大头菜的风味具有增强作用^[36]。

2.2 多元统计分析

2.2.1 主成分分析

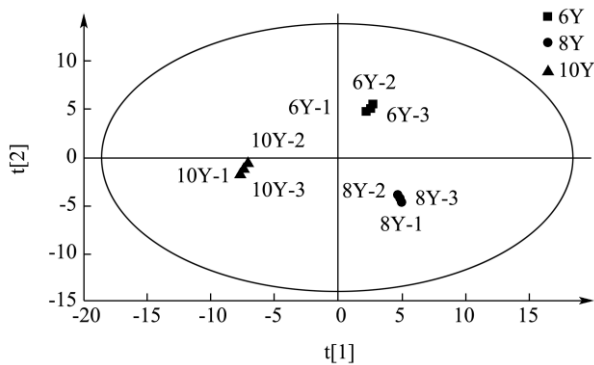


图3 长期发酵大头菜主成分分析得分图

Fig.3 Principal component analysis score of long-term fermented kohlrabi

为更好地分析3种长期发酵大头菜风味的差异，以风味物质的相对含量为数据源，进行了长期发酵大头菜发酵过程中风味物质的主成分分析，结果如图3所示。PC1和PC2的贡献率分别为52.5%和31.8%，累计方差贡献率为84.3%，累计贡献率高于80%，可有效反应数据的变化趋势^[37]。图中6Y、8Y、10Y大

头菜分别位于坐标轴不同位置，分离良好，无交叉重合，说明3种长期发酵大头菜整体风味有明显区别。

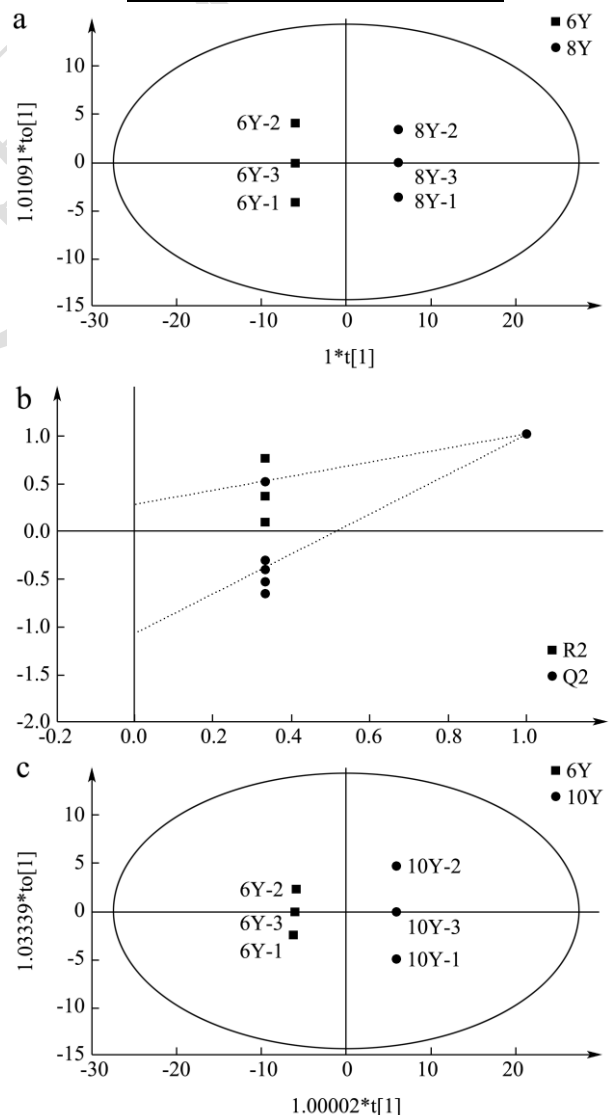
2.2.2 正交偏最小二乘判别分析

正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)是一种有监督的分析方法，通过预设分类，弥补了PCA分析的不足，强化组间差异^[38]。如图4a、4c和4e所示，6Y、8Y、10Y大头菜均分布于坐标轴不同区域，得到较好分离，说明3种大头菜风味存在显著差异，OPLS-DA模型参数如表2所示，该模型可以解释和预测两种大头菜整体风味之间的差异。

表2 长期发酵大头菜 OPLS-DA 模型参数

Table 2 OPLS-DA model parameters of long-term fermentation of kohlrabi

| 组别 | R ² X | R ² Y | Q ² |
|------------|------------------|------------------|----------------|
| A1(6Y-8Y) | 0.948 | 1 | 0.998 |
| A2(6Y-10Y) | 0.921 | 1 | 0.998 |
| A3(8Y-10Y) | 0.930 | 1 | 0.999 |



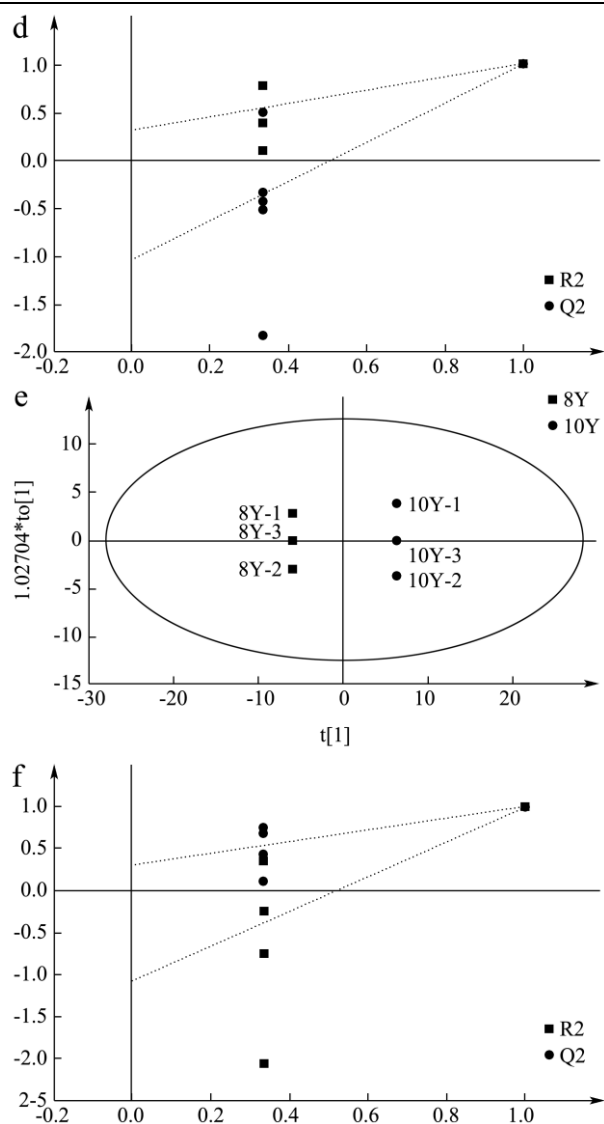


图4 长期发酵大头菜OPLS-DA模型得分散点图与置换检验结果

Fig.4 The scatter plot and permutation test results of the OPLS-DA model of long-term fermented kohlrabi

注: a、c、e分别为A1、A2、A3处理组的OPLS-DA得分图; b、d、f分别为A1、A2、A3处理组的置换检验结果。

为了进一步验证模型是否出现过拟合现象,采用200次循环迭代置换检验,结果如图4b、4d和4f所示。 Q^2 的回归线与Y轴的焦点都在负半轴,表明OPLS-DA模型稳定可靠,不存在过拟合现象,模型能较好的反应长期发酵大头菜风味情况。

3 结论

本研究以发酵6年(6Y)、8年(8Y)、10年(10Y)的长期发酵大头菜为对象,采用GC-MS对3种长期发酵大头菜的风味物质进行测定,结合主成分分析(PCA)、正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)对长期发酵大头菜风味进行分析。共从3种长期发酵大头菜中检出58种挥发性风味化合物,其中酯类、醛类、

酮类物质含量整体呈上升趋势,酸类和醇类物质含量整体呈下降趋势,表明在发酵过程中各类风味物质间发生了一系列的反应,使得风味物质的种类和含量不断发生变化。

大头菜是典型的发酵食品,微生物对大头菜的品质和风味起决定性作用。基于高通量测序技术,联合代谢组学、宏基因组学等多组学精确阐明微生物对长期发酵大头菜风味形成的影响,并分离、鉴定和应用关键功能微生物作为发酵剂改善大头菜的品质是未来的研究方向。

参考文献

- [1] 邓静,李萍萍.大头菜腌制过程中挥发性香味物质变化分析[J].食品科学,2013,34(24):225-229.
- [2] 李慧,周芬,潘思轶,等.真空浸渍对大头菜腌制过程中品质变化的影响[J].食品科学,2018,39(14):36-41.
- [3] Paško P, Galanty A, Żmudzki P, et al. Influence of different light conditions and time of sprouting on harmful and beneficial aspects of rutabaga sprouts in comparison to their roots and seeds [J]. J Sci Food Agric, 2019, 99(1): 302-308.
- [4] 王萌.根用芥菜(*Brassica juncea* var. *megarrhiza* Tsen et Lee)花药培养与游离小孢子培养技术体系研究[D].武汉:华中农业大学,2011.
- [5] Kapusta-Duch J, Florkiewicz A, Leszczyńska T, et al. Directions of changes in the content of selected macro- and micronutrients of kale, rutabaga, green and purple cauliflower due to hydrothermal treatment [J]. Applied Sciences, 2021, 11(8): 3452.
- [6] Torres S, Verón H, Contreras L, et al. An overview of plant-autochthonous microorganisms and fermented vegetable foods [J]. Food Science and Human Wellness, 2020, 9: 112-123.
- [7] 徐洲,施正琴,尹礼国,等.3种杀菌方式对低盐大头菜品质影响的比较[J].食品研究与开发,2017,38(5):22-26.
- [8] 郭壮,蔡宏宇,汤尚文,等.基于电子舌技术3个地区产腌制大头菜滋味品质评价[J].食品工业科技,2016,37(8):65-68.
- [9] 赵慧君,胡事成,张振东,等.基于电子鼻和GC-MS技术对山东成武和广西英家大头菜挥发性物质分析[J].中国调味品,2021,46(7):11-16.
- [10] 洪冰,曾许珍,蒋和体.接种发酵和自然发酵大头菜挥发性成分比较[J].食品工业科技,2015,36(14):75-80.
- [11] 侯爱香,王一淇,黄晴,等.自然发酵与人工接种发酵湖南芥菜的挥发性风味组分和品质分析[J].食品科学,2018,39(6):237-245.
- [12] 巢雨舟,邓放明.腌渍芥菜二次发酵工艺优化及其挥发性成

- 分分析[J].中国酿造,2015,34(4):35-41.
- [13] 张旭,王卫,白婷,等.四川浅发酵香肠加工进程中挥发性风味物质测定及其主成分分析[J].现代食品科技,2020,36(10):274-283.
- [14] Xiong T, Junbo L, Fan L, et al. Effects of salt concentration on Chinese sauerkraut fermentation [J]. LWT - Food Science and Technology, 2016, 69: 169-174.
- [15] 童颖佳,郭文嘉,彭辉,等.微生物合成 2,3-丁二醇的代谢工程[J].化工学报,2016,67(7):2656-2671.
- [16] Grabež V, B jelanović M, Rohloff J, et al. The relationship between volatile compounds, metabolites and sensory attributes: A case study using lamb and sheep meat [J]. Small Ruminant Research, 2019, 181: 12-20.
- [17] Batista A, Silva R, Cappato L P, et al. Developing a synbiotic fermented milk using probiotic bacteria and organic green banana flour [J]. Journal of Functional Foods, 2017, 38: 242-250.
- [18] 盖智星,王日葵,贺明阳,等.肉桂酸钾对柑橘采后主要病原真菌的抑制作用[J].食品与发酵工业,2016,42(3):109-113.
- [19] Luan F, Rao Z, Peng L, et al. Cinnamic acid preserves against myocardial ischemia/reperfusion injury via suppression of NLRP3/Caspase-1/GSDMD signaling pathway [J]. Phytomedicine, 2022, 100: 154047.
- [20] Shim S-M, Kim J, Lee S, et al. Profiling of Fermentative Metabolites in Kimchi: Volatile and Non-volatile Organic Acids [J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 2012, 55: 463-469.
- [21] Goswami R P, Jayaprakasha G K, Shetty K, et al. Lactobacillus plantarum and natural fermentation-mediated biotransformation of flavor and aromatic compounds in horse gram sprouts [J]. Process Biochemistry, 2018, 66: 7-18.
- [22] Zhang Y, Xu S, Ding P, et al. Control of salicylic acid synthesis and systemic acquired resistance by two members of a plant-specific family of transcription factors [J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2010, 107(42): 18220-18225.
- [23] Gao Q H, Wu C S, Wang M, et al. Effect of drying of jujubes (*Ziziphus jujuba* Mill.) on the contents of sugars, organic acids, α -tocopherol, β -carotene, and phenolic compounds [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(38): 9642-9648.
- [24] Guler Z. Changes in salted yoghurt during storage [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2007, 42: 235-245.
- [25] Sidira M, Kandyli P, Kanellaki M, et al. Effect of immobilized Lactobacillus casei on the evolution of flavor compounds in probiotic dry-fermented sausages during ripening [J]. Meat Science, 2015, 100: 41-51.
- [26] 张钰麟,陈泓帆,赵志平,等.新型工业化生产低温腌制大头菜挥发性风味物质分析[J].食品工业科技,2021,42(22):268-275.
- [27] 葛武鹏,李元瑞,陈瑛,等.牛羊奶酸奶挥发性风味物质固相微萃取 GC/MS 分析[J].农业机械学报,2008,11:64-69,75.
- [28] 毛永强,贡建民,赵风云,等.二次接种时间对腊肉挥发性风味的影响[J].食品科学,2022,43(2):285-293.
- [29] Kanokruangrong S, Birch E, Bekhit A. Processing Effects on Meat Flavor [M]. Melton L, Shanidi F, Varelis P. Encyclopedia of Food Chemistry. Oxford; Academic Press. 2019.
- [30] 张胜男,吴祖芳,翁佩芳,等.优良乳酸菌的筛选及对腌制茭白品质的影响[J].核农学报,2016,30(9):1770-1779.
- [31] 陈艳,蒋依琳,唐玉娟,等.大叶芥菜发酵过程中挥发性成分变化研究[J].食品科技,2019,44(11):90-96.
- [32] 翁丽萍,王宏海,卢春霞,等.SPME-GC-MS 法鉴定养殖大黄鱼主要挥发性风味物质的条件优化[J].中国食品学报,2012, 12(9):209-215.
- [33] Ying W, Yating J, Jinxuan C, et al. Study on lipolysis-oxidation and volatile flavour compounds of dry-cured goose with different curing salt content during production [J]. Food Chemistry, 2016, 190: 33-40.
- [34] 赖惠敏,王世连,阮征,等.热加工方式对火麻仁风味与品质的影响[J].中国食品学报,2022,22(2):200-212.
- [35] 刁玉段,张晶晶,史珊珊,等.致死方式对草鱼肉挥发性成分和脂肪氧合酶活性的影响[J].食品科学,2016,37(18):64-70.
- [36] Behera S S, El Sheikha A F, Hammami R, et al. Traditionally fermented pickles: How the microbial diversity associated with their nutritional and health benefits? [J]. Journal of Functional Foods, 2020, 70: 103971.
- [37] 白洁,蒋华彬,陶国琴,等.基于 SPME-GC-MS 和 PCA 分析气流膨化处理对马铃薯方便粥香气成分的影响[J].食品科学,2020,41(14):217-224.
- [38] 尹洪旭,杨艳芹,姚月凤,等.基于气相色谱-质谱技术与多元统计分析对不同栗香特征绿茶判别分析[J].食品科学,2019, 40(4):192-198.