

发软泡菜品质及风味物质主成分分析

Quality indifferent degrees of softness of pickles and its principal components analysis of volatiles

黄盛蓝¹

杜木英^{1,2,3,4}

周先容¹

汤艳燕¹

HUANG Sheng-lan¹ DU Mu-yin^{1,2,3,4} ZHOU Xian-rong¹ TANG Yan-yan¹

李玉珠¹ 龙 谋¹ 于丽洪¹

LI Yu-zhu¹ LONG Mou¹ YU Li-hong¹

(1. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2. 西南大学食品科学学院国家食品科学与工程实验教学示范中心, 重庆 400715; 3. 重庆市特色食品工程技术研究中心, 重庆 400715; 4. 中匈食品科学合作研究中心, 重庆 400715)

(1. College of Food Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. National Demonstration Center of Experiment Teaching in Food Science and Engineering Program of Food Science College, Southwest University, Chongqing 400715, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Produce Processing and Storage, Chongqing 400715, China; 4. Chinese-Hungarian Cooperative Research Centre for Food Science, Chongqing 400715, China)

摘要:以软化的泡萝卜为研究对象,探究正常泡菜和不同发软程度泡菜的理化性质及风味物质的差异,采用顶空固相微萃取—气相色谱—质谱联用技术(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)对风味进行测定并进行主成分分析。试验结果显示,正常泡菜的质构指标、感官品质均优于发软泡菜,发软泡菜酸度、盐度高于正常泡菜,4种泡菜均呈黄绿色调。正常泡菜与3种不同程度发软泡菜中分别检测出41,32,37,30种挥发性成分。二甲基三硫是区分正常泡菜与发软泡菜的风味物质,严重发软泡菜特有的风味物质是乙醛二甲基缩醛,其相对含量为32.09%。随着发软程度的加深,泡菜品质逐步下降。

关键词:发软泡菜;品质;挥发性成分;主成分分析

Abstract: Taking softened radish pickles as research object, the present study explored the differences in physicochemical property and flavor substance of normal pickles and pickles with different softness, determined the flavor and analyzed the main ingredients of pickles with headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS. The experimental results showed that the acidity and salinity of softened pickles were

higher than those of normal pickles. The texture index, sensory evaluation of normal pickles were all better than softened pickles, and the 4 kinds of pickles were all yellowish green. 41, 32, 37 and 30 volatile ingredients were detected in normal pickles and 3 kinds of pickles with different softness. The dimethyl trisulfide is the flavor substance to distinguish normal pickles and softened pickles. Meanwhile, the characteristic flavor substance of seriously softened pickles is glycolaldehyde dimethyl acetal, and its relative content is 32.09%. With the softening of the pickles, the quality was becoming worse gradually.

Keywords: degrees of softness; quality; volatile components; principle component analysis

泡菜是以生鲜蔬菜(或蔬菜咸坯)为原料,添加或不添加辅料,经中低浓度食盐水泡渍发酵、调味(或不调味)、包装(或不包装)、灭菌(或不灭菌)等过程,加工而成的蔬菜制品^[1]。食品腐败微生物的污染是泡菜腐败变质的最主要原因^[2],泡菜中发现的腐败菌有毕赤酵母菌、热带假丝酵母菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、李斯特菌等^[3-4],引起食品发生化学或物理性变化,使食品失去原有的营养价值、组织状态及色香味,从而使其不符合食品卫生要求。脆度是衡量果蔬类泡菜品质的重要指标,泡菜的软化严重影响了食用价值和经济价值^[5]。在生产过程中,由于微生物和各种酶的作用,泡菜发生软腐,影响泡菜产业的效益。

目前国内外均对泡菜的风味、影响泡菜软化的环境因素、外源物、前处理方法等进行了研究。已经有报道^[6-7]利

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(编号: XDJK2017D130)

作者简介:黄盛蓝,女,西南大学在读硕士研究生。

通信作者:杜木英(1972—),女,西南大学副教授,博士。

E-mail: muyingdu@swu.edu.cn

收稿日期:2017-09-12

用 HS-SPME-GC-MS 分析韩国泡菜的风味,含硫化合物(如二甲基二硫)是韩国泡菜的主要风味物质。Park 等^[8]从泡菜中分离了明串珠菌 LK93,并通过 16S rDNA 鉴定,结果表明该菌株可抑制产膜酵母生长。Song 等^[9]对过度发酵导致软化的泡菜进行研究,结果发现 *Pichia kudriavzevii*、*Kazachstania servazii*、*Kazachstania exigua*、*Kazachstania bulderi* 和 *Rhodotorula mucilaginosa* 四类酵母菌导致产品品质劣变。

陈功等^[10]采用 SPME 与 GC/MS 联用法,分析并鉴定了自然发酵泡菜、直投式功能菌剂发酵泡菜和老盐水发酵泡菜的风味成分构成,确定其挥发性成分中醇、酮、醛、烯等占挥发性成分总量的 90%。熊涛等^[11]通过对比直投式与传统发酵泡菜工艺中病原菌的变化规律,发现直投式发酵中植物乳杆菌 NCU116 对泡菜发酵过程中病原菌的生长具有显著的抑制作用。盐浓度对果胶酶活性有显著影响,在低浓度盐条件下($\text{NaCl} < 4\%$),盐腌渍对酶活有促进作用,在高浓度盐条件下($\text{NaCl} > 6\%$),盐腌渍对果胶酶酶活有显著抑制作用^[12]。

中国虽然有较长时间的泡菜制作历史,但对于正常泡菜与发软泡菜的理化性质、风味成分的差异等少有研究。杜小琴^[5]研究了提高泡菜组织中的果胶酸盐含量和人工接种乳酸菌缩短发酵周期这 2 种方法,以提高泡菜脆度;姚利玄^[13]对腌制过程中萝卜的脆度和色度变化及变化机理进行了研究,但都没有将理化指标和发软泡菜的风味差异进行研究。因此,本研究采用 HS-SPME-GC-MS 对工厂成熟的泡菜及同一批次不同程度发软泡菜 4 种样品的挥发性成分进行分离鉴定,利用主成分分析(principle component analysis, PCA)比较正常泡菜与发软泡菜的风味差别,同时比较理化指标与感官品质,确定影响泡菜感官品质的内在因素,以期为泡菜中风味成分的进一步研究及提高泡菜质量提供一定的数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

泡萝卜:放置室温正常发酵 5 个月的成熟泡萝卜及同一批次发软泡菜,重庆市某泡菜厂;

NaOH、酚酞、AgNO₃、铬酸钾、无水乙醇:分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

1.2 仪器与设备

质构仪:CT-3 型,美国 Brookfield 公司;
气相色谱联用仪:GCMS-2010 型,日本岛津公司;
pH 计:pHS-3C 型,上海仪电科学仪器股份有限公司;
色差仪:ultrascan 型,美国 HunterLab 公司。

1.3 方法

1.3.1 取样方法 选择在长宽高为 6 m×6 m×4 m 的泡菜池中取同一批次成熟泡菜,分别在其上、中、下 3 层的位置取样混合,测定各项理化及挥发性风味成分,并进行感官评价。

1.3.2 质构测定 将泡菜样品切成边长 5.0 cm 相同大小的块状,进行质地剖面分析(texture profile analysis, TPA)试验,

试验条件:选用 TA3/100 探头,探头预测试速率 2 mm/s,测试速率 0.5 mm/s,返回速率 0.5 mm/s,数据频率 10 点/s,触发点负载 10 g,等待时间 0 s,测量 4 次,取平均值^[14]。

1.3.3 感官评定 10 位经过专门感官评价培训的感官评价人员对泡菜感官特征进行描述,为了确保感官评定结果的准确性,小组成员在进行评定之前的 12 h 内不允许吃辛辣的食物和饮酒试验^[15],感官评价标准见表 1^[16],选取色泽、气味、滋味及质地 4 项指标综合得分,取平均值为最终评价结果。

表 1 感官评定评分标准		
Table 1 Grade standard of sense assess		
项目	评分标准	评分
色泽	色泽鲜亮、无褐变,发酵液清晰透明	25~21
	色泽鲜亮、稍有褐变,发酵液基本清澈	20~16
	色泽较淡、褐变较重,发酵液不清澈	15~11
	色泽较淡、黄褐色较重、发酵液浑浊	10~6
气味	发酵香气浓郁	25~21
	发酵香味较淡,无异香	20~16
	发酵香味较淡,有异香	15~11
	有明显异香	10~6
滋味	滋味鲜美,酸甜适中	25~21
	滋味较鲜,酸或咸味略重	20~16
	滋味较淡,酸或咸味过重	15~11
	有不良滋味	10~6
质地	质地清脆,形态完整	25~21
	较脆不软,形态完整	20~16
	口感松软,形态基本完整	15~11
	口感松软,形态不完整	10~6

1.3.4 色泽的测定 采用 $L^*a^*b^*$ 表色系统,利用色差仪直接测定。 $L^*a^*b^*$ 表色系统以色度学为基础建立,其中, L^* 值是色彩的明度值,表示色彩的明暗程度; a^* 值和 b^* 值是色彩的色度值,其中 a^* 值从红($+a^*$)到绿($-a^*$)渐变, b^* 值从黄($+b^*$)到蓝($-b^*$)渐变^[17],从泡萝卜中部切分成 7 cm×7 cm×3 cm 的长方块进行测定,选择泡萝卜块的上部、中部、下部进行测定,平行测定 3 次,取其平均值。

1.3.5 pH 测定 按 GB 10468—1989 执行。

1.3.6 总酸测定 按 GB/T 12456—2008 的酸碱中和法执行。

1.3.7 盐度测定 按 GB 5009.44—2016 的间接沉淀滴定法执行。

1.3.8 挥发性风味物质的测定

(1) 样品处理:称取泡萝卜约 13 g,制作匀浆,准确称取 5.000 0 g 放入 15 mL 进样瓶,40 ℃ 恒温水浴 30 min,将活化好的萃取头插入进样瓶顶空萃取 30 min。

(2) GC-MS 分析条件:色谱柱:HP-5MS 型(30 m×0.25 mm,0.25 μm);升温程序:柱温 36 ℃(保留 3 min),以 5 ℃/min 升至 65 ℃,以 3 ℃/min 升至 108 ℃,以 2 ℃/min

升至 110 ℃,以 3 ℃/min 升至 155 ℃,以 20 ℃/min 升至 200 ℃,保持 3 min [18]。

电子电离源:离子源温度 230 ℃;电子能量 70 eV;接口温度:280 ℃;质量扫描范围:50~550 U。

(3) 数据处理:由计算机谱库(NIST.11library)进行初步检索及资料分析,匹配度>800(最大 1 000)的结果将予以报告,面积归一法计算各成分含量。

1.3.9 数据分析 用 Excel 2010、SPSS 18.0 等软件进行图标绘制和相关数据处理分析。

2 结果与分析

2.1 正常样品和发软样品的质构及色泽变化

由表 2、3 可知,硬度、胶着性、咀嚼性、弹性显著相关,且 4 种样品之间差异显著,正常泡菜的硬度、胶着性、咀嚼性、弹性指标均优于发软泡菜,说明在质构指标中,正常泡菜的品质最优,泡菜发软的过程中,由于果胶的分解,使得泡菜的脆度下降[11-12],质构指标可在一定程度上反映泡菜的软化程度。

由表 4 可知,正常泡菜的亮度小于发软泡菜的亮度,随发软程度的增加,亮度显著上升、绿色调显著上升,黄色调显著下降。尽管 4 种泡菜均呈黄绿色调,但 L^* 、 a^* 、 b^* 的显著差异说明发软对泡菜的色泽有一定影响,有研究[19]表明受酸性条件限制,酶促褐变在泡菜和酸菜中很轻微,4 种泡菜的酸度在 0.62~0.98 g/100 g,可能是酸性环境抑制了泡菜色泽的变化,但泡萝卜盐度、酸度与色泽的变化机理还有待进一步研究。

2.2 不同品质泡菜感官评定

由图 1 可知,正常泡菜的色泽、质地、滋味均优于发软泡菜,正常泡菜与发软严重的泡菜气味较优。将正常泡菜与不同发软程度的泡菜测得的色泽、香气、质地、滋味以及总体得

表 2 不同品质泡萝卜质构分析[†]

Table 2 Texture profile analysis of different quality pickled radish

样品	硬度/g	胶着性/mJ	咀嚼性/g	弹性/mm
正常	881.00±7.61 ^a	414.00±3.94 ^a	13.53±2.55 ^a	4.78±0.11 ^a
轻度发软	285.67±4.51 ^b	185.33±4.51 ^b	6.50±1.17 ^b	3.80±0.11 ^b
中度发软	63.67±4.51 ^c	94.33±3.32 ^c	4.13±0.91 ^c	2.64±0.05 ^c
发软严重	6.50±1.61 ^d	44.33±3.53 ^d	2.53±1.61 ^d	1.85±0.06 ^d

[†] 同列不同字母表示数据存在显著性差异(P<0.05)。

表 3 不同品质泡萝卜的质构指标之间的相关性分析[†]

Table 3 Correlations of the texture profile of three kinds of pickled radish

指标	总分	色泽	气味	滋味	质地
胶着性	0.289	1.000			
咀嚼性	0.138	0.931**	1.000		
硬度	0.273	0.879**	0.830**	1.000	
弹性	0.095	0.760**	0.602*	0.926**	1.000

[†] * 表示差异显著,P<0.05; ** 表示差异极显著, P<0.01。

表 4 泡萝卜色泽分析[†]

Table 4 Color analysis of different quality pickles quality pickles

样品	L^*	a^*	b^*
正常	40.95±1.18 ^d	-2.05±0.40 ^a	16.58±2.23 ^a
轻度发软	46.91±1.22 ^c	-2.27±0.14 ^b	12.65±0.46 ^b
中度发软	49.67±1.98 ^b	-2.83±0.42 ^c	8.72±1.15 ^c
发软严重	56.62±0.27 ^a	-4.09±0.46 ^d	5.51±0.33 ^d

[†] 同列不同字母表示数据存在显著性差异(P<0.05)。

分之间建立相关系数矩阵见表 5。由表 5 可知,色泽、气味、滋味、质地与感官总分均呈现显著正相关,并且因子之间也存在显著相关性。从相关系数可知,各因子对感官总分的影响大小依次为色泽>质地>滋味>气味,气味对感官总分的影响较其他因子小,说明各影响因素不是独立影响感官品质,而是综合起来共同决定感官品质。但仅凭感官评定无法准确鉴定风味物质,还需进行香气成分的分离鉴定等。

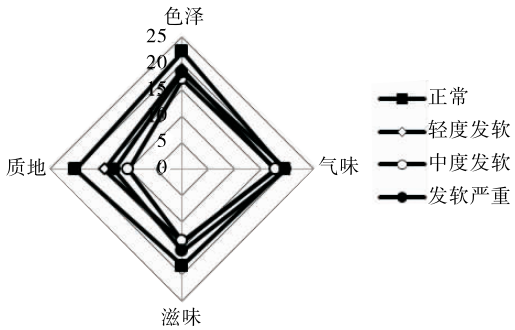


图 1 不同品质泡菜感官评定雷达图

Figure 1 Radar chart of different quality pickles

表 5 不同品质泡萝卜的感官指标之间的相关性分析[†]

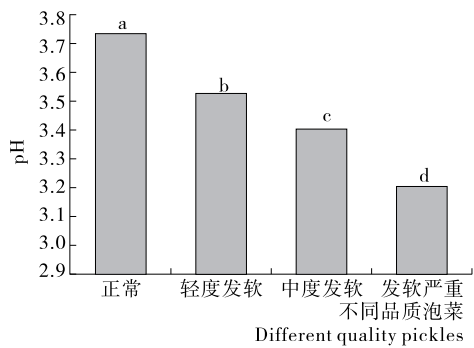
Table 5 Correlations of the senses of three kinds of pickled radish

指标	总分	色泽	气味	滋味	质地
胶着性	0.985**	1.000			
咀嚼性	0.603*	0.458	1.000		
硬度	0.955**	0.904**	0.753*	1.000	
弹性	0.971**	0.993**	0.413	0.860*	1.000

[†] * 表示差异显著,P<0.05; ** 表示差异极显著,P<0.01。

2.3 正常样品和发软样品的 pH 值、总酸和盐度的变化

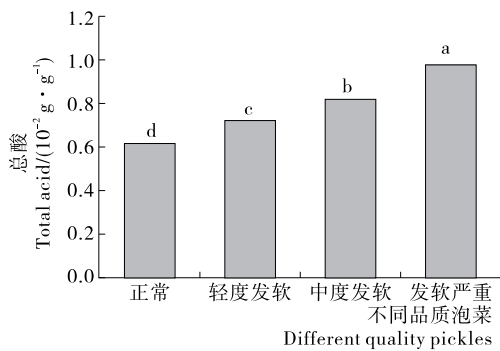
由图 2~4 可知,pH 的变化范围为 3.21~3.74,总酸含量变化范围为 0.62~0.98 g/100 g,盐度的变化范围为 5.96~9.99 g/100 g,正常泡菜的总酸、盐度含量最低,发软程度越大,总酸含量越多。发软程度的加剧伴随着总酸含量的增加,其原因在于蔬菜组织中的原果胶在原果胶酶、稀酸的作用下,分解成可溶性果胶。蔬菜在泡制过程中,水溶性果胶含量的增加,导致泡菜变软。水溶性果胶在果胶酶或酸、碱的作用下,进一步分解成果胶酸,在该条件下,果胶酸进一步分解成为还原糖及半乳糖醛酸导致泡菜软腐[20]。



不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$

图 2 不同品质泡菜 pH 值比较

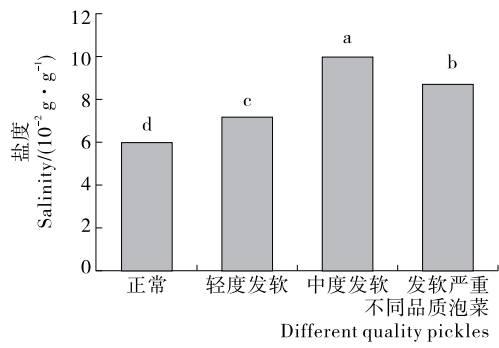
Figure 2 Comparison of pH in different quality pickles



不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$

图 3 不同品质泡菜总酸含量比较

Figure 3 Comparison of total acid content in different quality pickles



不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$

图 4 不同品质泡菜盐度比较

Figure 4 Comparison of salinity change in different quality pickles

2.4 不同发软程度的泡菜挥发性成分分析

由表 6 可知,正常泡菜共检出 41 种挥发性化合物,含量较多的是酯类化合物、硫化物,分别占被检测总峰面积的 35.53%,39.28%;轻度发软泡菜检测出 32 种挥发性化合物,其中,含量较多的是酯类化合物、硫化物、醇类化合物,分别占被检测总峰面积的 15.45%,40.89%,8.32%;中度发软泡菜检测出酯类化合物 37 种挥发性化合物,含量较多的是酯类化合物、硫化物、醇类化合物,分别占被检测总峰面积的 37.81%,49.5%,5.99%;严重发软泡菜检测出 30 种挥发性化合物,其醛类相对含量显著高于其他类型泡菜,其中乙醛二甲基硫缩醛相对含量为 32.09%,醛类化合物阈值很低,具有脂肪类香气,主要构成了肉香味^[21],且阈值较低,该化合

表 6 正常泡菜与不同发软泡菜挥发性成分变化

Table 6 Changes in volatile compounds of normol and different degrees of softness of pickles

化合物 种类	化合物名称	保留时间/ min	相对含量/%			
			正常	轻度发软	中度发软	发软严重
酯类	硫代乙酸甲酯	2.74	14.74	7.48	12.74	7.05
	丁酸乙酯	3.57	0.54	0.98	0.27	0.16
	乳酸乙酯	5.67	7.15	0.12	2.67	3.62
	乙酸异戊酯	7.56	1.48	2.06	0.72	0.28
	硫代丁酸甲酯	7.90	0.78	1.42	1.66	0.82
	巴豆酸乙酯	6.53	0.36	—	—	—
	己酸乙酯	11.74	0.39	0.12	0.10	0.06
	异硫代氰酸己酯	17.00	0.41	0.15	—	0.81
	辛酸乙酯	18.17	3.22	2.24	1.63	1.71
	乙酸苯乙酯	19.94	0.22	0.20	0.48	0.46
	水杨酸甲酯	18.09	0.67	—	—	—
	水杨酸乙酯	20.36	0.41	—	—	—
	癸酸乙酯	23.92	0.12	—	—	—
	S,S-二硫代碳酸二甲酯	9.56	—	—	17.54	—
	壬酸乙酯	23.91	—	0.070	—	—
	(Z)-丁酸-3-己烯酯	30.58	—	—	—	0.010
	油酸甲酯	40.07	—	0.090	—	—
	乙酸松油酯	22.56	—	0.070	—	0.040
	3-苯丙酸乙酯	22.65	—	0.11	—	—
	硫酸二丁酯	12.58	0.030	—	—	—
	反式-2-己烯酸乙酯	13.30	0.18	—	—	—
	三硫代碳酸二甲酯	17.81	4.17	—	—	—
	硬脂酸乙酯	37.99	0.58	—	—	—
	油酸乙酯	16.99	0.080	—	—	—

续表 6

化合物 种类	化合物名称	保留时间/ min	相对含量/%			
			正常	轻度发软	中度发软	发软严重
硫类	二甲基二硫	3.59	39.28	26.89	21.74	12.44
	二甲基三硫	10.54	—	14.00	7.74	4.97
	芳樟醇	15.19	0.25	1.22	0.47	0.27
	四氢薰衣草醇	31.65	0.12	—	—	—
	十二醇	26.47	0.26	—	—	—
醇类	桉叶油醇	12.76	—	0.51	0.36	0.22
	α -松油醇	18.25	—	1.61	0.72	0.92
	(-)-4-萜品醇	13.66	—	6.15	4.88	5.13
	异戊醇	17.13	—	0.050	0.030	—
	壬醛	15.28	1.88	1.02	1.24	0.92
醛类	正辛醛	11.89	0.35	—	0.15	0.12
	癸醛	18.48	1.94	1.76	0.99	1.18
	2-甲基戊醛	14.83	0.10	—	0.04	0.18
	丙醛二乙基乙缩醛	10.04	—	0.11	0.070	0.070
	乙醛二甲基硫缩醛	9.61	—	—	—	32.09
烷烃类	十六烷	29.21	0.27	—	—	0.15
	二十烷	31.59	—	0.24	—	0.21
	正十三烷	24.04	0.17	—	—	—
	2,2,3-三甲基丁烷	28.47	—	—	—	0.010
	2,2-二甲基戊烷	30.32	—	0.030	—	0.070
	十二烷	29.20	—	—	0.24	—
	3-甲基十一烷	33.87	—	—	0.050	0.040
	硝基环戊烷	23.46	—	—	0.11	—
	2,3,5-三硫杂己烷	15.93	0.40	—	0.50	0.53
	2,2-二甲基丁烷	28.30	0.060	0.020	0.020	0.020
	2,2,3,4-四甲基戊烷	30.30	0.080	—	0.020	—
	3-乙基-3-甲基庚烷	20.47	0.050	—	—	0.030
	十二烷	29.20	0.060	—	—	—
	3-溴戊烷	18.63	—	—	—	0.15
	3,4-二甲基己烷	33.19	—	—	0.010	0.010
	1-乙酰环己烯	15.51	0.16	—	—	—
	2-氯己烷	11.89	—	0.080	—	—
	月桂烯	11.36	—	0.19	0.11	0.11
	萜品烯	13.66	—	0.10	0.10	0.09
	(-)-柠檬烯	12.66	—	0.45	0.35	0.41
	叔丁基苯	12.53	—	0.070	—	0.030
	4-甲基苯戊酮	12.52	0.040	—	0.050	—
	苯并噻唑	19.16	0.070	—	—	—
	N,N-二甲基丙酰胺	3.26	0.040	—	—	—
其他 化合物	1-甲基萘	21.14	0.65	—	—	—
	4-乙基苯酚	17.59	5.54	7.11	4.99	—
	4-乙基-2-甲氧基苯酚	20.57	—	—	0.17	—
	对乙基苯酚	17.58	—	—	—	4.40
	1-甲基萘	21.15	—	0.090	—	—
	2-甲基萘	21.18	—	—	0.050	—
	二甲基四硫醚	18.71	0.39	—	—	—

物区分了严重发软泡菜与其他发软泡菜,但该化合物在其他泡菜中少有检测出及报道。

4 种样品共有的化合物有硫代乙酸甲酯、丁酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸异戊酯、硫代丁酸甲酯、辛酸乙酯、乙酸苯乙酯、二甲基二硫、芳樟醇、壬醛、癸醛、2,2-二甲基丁烷。酯类、醛类、酮类、醇类、芳香烃、萜烯类、含硫化合物、含氮化合物和杂环化合物具有各自独特的香气,因阈值较低,对风味的贡献较大^[22-24]。烃类(芳香烃、萜烯类除外)因阈值较高,对风味影响不大^[25]。因此硫代乙酸甲酯、丁酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸异戊酯、硫代丁酸甲酯、辛酸乙酯、乙酸苯乙酯、二甲基二硫、芳樟醇、壬醛、癸醛这些共有的物质可能是泡萝卜的特征风味物质。

二甲基三硫、桉叶油醇、 α -松油醇、萜品醇、异戊醇、丙醛二乙基乙缩醛、月桂烯、萜品烯、柠檬烯 9 种物质是正常泡菜没有检出,而 3 种发软泡菜均检出的风味物质。二甲基二硫阈值为 0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$,具有刺激性的洋葱味,二甲基三硫阈值为 0.005 $\mu\text{g}/\text{kg}$,具有肉样和洋葱蔬菜样香气,两者香气阈值极低,香味浓,是泡萝卜中的重要风味物质^[10,26],类似报道^[27]也出现在韩国泡菜和人工发酵泡菜中。从泡萝卜发软的程度不同,其风味物质发生变化,二甲基二硫、二甲基三硫含量随着软化程度加重而随之下降。由表 5 可知,二甲基二硫在正常泡菜中检测出相对含量为 39.28%,在发软泡菜中检测出的相对含量依次下降,分别是 26.89%,21.74%,12.44%,二甲基三硫只在发软泡菜中检出,随发软程度的加深相对含量从 14%下降到 7.74%,4.97%,因此二甲基三硫可作为发软泡菜区别于正常泡菜的成分。

2.4.1 不同发软程度的泡菜香气成分的变化 由图 5 可知,随着软化程度的加深,泡萝卜中酯类化合物先下降后上升再下降,硫化物的相对含量逐步下降,醇类物质不同程度上升,烷烃类物质上升,醛类物质先下降,发软严重泡萝卜中醛类物质急剧上升。正常泡萝卜、轻度发软萝卜和中度发软萝卜检测出的挥发性风味成分均以酯类和硫类为主,而严重发软萝卜除了酯类和硫类,还有醛类化合物,且相对含量高于前两种化合物。由于含硫化合物是泡菜主要风味物质^[28],因而严重发软泡菜的风味较其他泡菜的差,可能与泡菜中硫类化合物含量低有关。

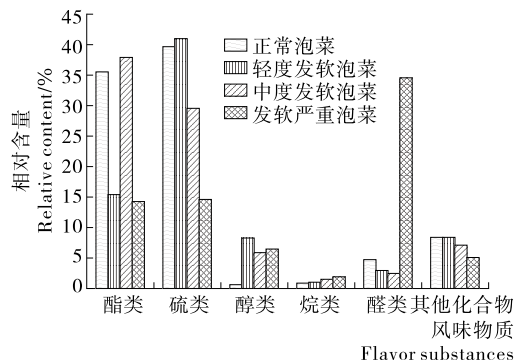


图 5 不同软化程度泡菜风味物质种类和相对含量
Figure 5 The types and relative content of volatile substances of different degrees of softness of pickles

2.4.2 不同发软程度泡菜香气物质主成分分析 对正常泡菜、轻度发软泡菜、中度发软泡菜及严重发软泡菜进行主成分分析,相关矩阵特征值及贡献率见表 7、图 6,经主成分分析,提取出了前 3 个主成分。正常泡菜第 1 主成分贡献率 51.958%,第 2 主成分贡献率 28.211%,第 3 主成分贡献率 19.831%。前 3 个成分累计贡献率为 100%,说明前 3 个主成分能较客观地反映原有变量信息,故选前 3 个主成分代替原来 67 个挥发性成分进行分析。

表 7 不同发软程度泡菜主成分特征值及贡献率
Table 7 Eigenvalues and contribution rates of principal components of different degrees of softness of pickles

成分	特征值	贡献值/%	累计贡献值/%
1	35.331	51.958	51.958
2	19.183	28.211	80.169
3	13.485	19.831	100.000

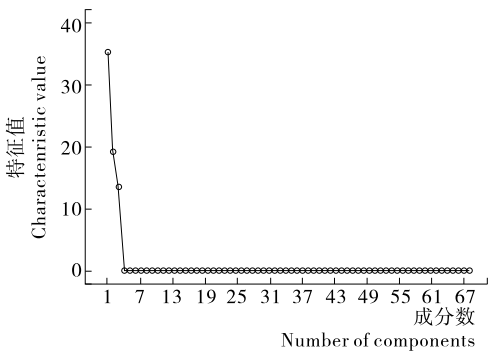


图 6 主成分分析碎石图
Figure 6 Screen plot of PCA(principle component analysis)

由表 8 可知,结合烷烃类化合物对主成分的贡献较大,主要是由于其含量较高,而对风味实际贡献率则较小,硫代乙酸甲酯、乳酸乙酯、巴豆酸乙酯、巴豆酸乙酯、辛酸乙酯、己酸乙酯、水杨酸甲酯、水杨酸乙酯、癸酸乙酯、硫酸二丁酯、反式-2-己烯酸乙酯、三硫代碳酸二甲酯、硬脂酸乙酯、硬脂酸乙酯、硬脂酸乙酯、硬脂酸乙酯、油酸乙酯、二甲基二硫、四氢薰衣草醇、壬醛、正辛醛、对乙基苯酚、1-甲基萘、4-乙基-2-甲氧基苯酚与第 1 主成分高度正相关;丁酸乙酯、乙酸异戊酯、3-苯丙酸乙酯、二甲基二硫、芳樟醇、异戊醇、癸醛、4-乙基苯酚、油酸甲酯、油酸甲酯、乙酸松油醇、叔丁基苯、2-甲基萘、N,N-二甲基丙酰胺、2-甲基萘与第 2 主成分高度正相关;硫代丁酸甲酯、乙酸苯乙酯、S,S-二硫代碳酸二甲酯、2-甲基戊醛、4-乙基苯酚、2-甲基戊醛、4-乙基苯酚、1-甲基萘与第 3 主成分高度正相关。

为进一步明确第 1 主成分、第 2 主成分和第 3 主成分中各种风味物质所起到的作用,将 67 种风味物质的第 1 主成分、第 2 主成分、第 3 主成分因子绘制成散点图,由图 7 可知,影响泡菜香气组分的风味物质主要有丁酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯、乙酸苯乙酯、3-苯丙酸乙酯、硫酸二丁酯、反式-2-己烯酸乙酯、芳樟醇、异戊醇、(-)-柠檬烯、丙醛二乙基乙缩醛 11 种物质。

表 8 主成分载荷矩阵及特征向量
Table 8 Loading matrix and eigenvectors of the principal components

编号	挥发性气味物质	成分 1		成分 2		成分 3	
		载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量
1	硫代乙酸甲酯	0.805	0.136	-0.123	-0.028 0	0.580	0.580
2	丁酸乙酯	-0.078 0	-0.013 0	0.995	0.227	0.064 0	0.064 0
3	乳酸乙酯	0.929	0.156	-0.337	-0.077 0	-0.154	-0.154
4	乙酸异戊酯	0.129	0.022 0	0.979	0.224	0.160	0.160
5	硫代丁酸甲酯	-0.583	-0.098	0.135	0.031 0	0.802	0.802
6	巴豆酸乙酯	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
7	己酸乙酯	0.951	0.160	0.304	0.069 0	0.047 0	0.047 0
8	异硫代氰酸己酯	0.144	0.024 0	-0.369	-0.084	-0.918	-0.918
9	辛酸乙酯	0.845	0.142	0.522	0.119	-0.116	-0.116
10	乙酸苯乙酯	-0.368	-0.062	-0.921	-0.210	0.129	0.129
11	水杨酸甲酯	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
12	水杨酸乙酯	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
13	癸酸乙酯	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
14	S,S-二硫代碳酸二甲酯	-0.206	-0.035	-0.470	-0.107	0.858	0.858
15	壬酸乙酯	-0.497	-0.084	0.867	0.198	-0.033 0	-0.033 0
16	(Z)-丁酸-3-己烯酯	-0.279	-0.047	-0.574	-0.131	-0.770	-0.770
17	3-苯丙酸乙酯	-0.497	-0.084 0	0.867	0.198	-0.033 0	-0.033 0
18	硫酸二丁酯	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
19	反式-2-己烯酸乙酯	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
20	三硫代碳酸二甲酯	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
21	硬脂酸乙酯	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
22	油酸乙酯	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
23	二甲基二硫	0.772	0.130	0.576	0.132	0.269	0.269
24	二甲基三硫	-0.852	-0.143	0.484	0.111	0.202	0.202
25	芳樟醇	-0.585	-0.098	0.796	0.182	0.155	0.155
26	四氢薰衣草醇	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
27	桉叶油醇	-0.898	-0.151	0.338	0.077 0	0.283	0.283
28	α -松油醇	-0.910	-0.153	0.400	0.091	-0.108	-0.108
29	(-)-4-萜品醇	-1.000	-0.168	0.017 0	0.004 00	0.006 00	0.006 00
30	异戊醇	-0.634	-0.107	0.597	0.136	0.492	0.492
31	壬醛	0.960	0.162	0.123	0.028 0	0.253	0.253
32	正辛醛	0.962	0.162	-0.267	-0.061 0	0.059 0	0.059 0
33	癸醛	0.548	0.092	0.800	0.183	-0.246	-0.246
34	2-甲基戊醛	0.254	0.043	-0.666	-0.152	-0.701	-0.701
35	丙醛二乙基乙缩醛	-0.969	-0.163	0.244	0.056	0.028	0.028
36	乙醛二甲基硫缩醛	-0.279	-0.047	-0.574	-0.131	-0.770	-0.770
37	2,2-二甲基丁烷	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
38	月桂烯	-0.947	-0.159	0.320	0.073	0.022 0	0.022 0
39	萜品烯	-0.983	-0.165	-0.123	-0.028 0	0.136	0.136
40	(-)-柠檬烯	-0.997	-0.168	-0.023	-0.005 00	-0.073 0	-0.073
41	4-乙基苯酚	0.143	0.024 0	0.780	0.178	0.609	0.609
42	二甲基四硫醚	-0.279	-0.047	-0.574	-0.131	-0.770	-0.770
43	对乙基苯酚	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
44	油酸甲酯	-0.497	-0.084	0.867	0.198	-0.033 0	-0.033 0
45	乙酸松油醇	-0.675	-0.114	0.555	0.127	-0.486	-0.486

续表 8

编号	挥发性气味物质	成分 1		成分 2		成分 3	
		载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量
46	十六烷	0.854	0.144	-0.146	-0.033	-0.498	-0.498
47	二十烷	-0.682	-0.115	0.336	0.077 0	-0.650	-0.650
48	正十三烷	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
49	2,2,3-三甲基丁烷	-0.279	-0.047	-0.574	-0.131	-0.770	-0.770
50	2,2-二甲基戊烷	-0.519	-0.087	-0.213	-0.049 0	-0.828	-0.828
51	十二烷	0.041	0.007 00	-0.450	-0.103	0.892	0.892
52	3-三甲基十一烷	-0.408	-0.069 0	-0.883	-0.202	0.230	0.230
53	硝基环戊烷	-0.206	-0.035 0	-0.470	-0.107	0.858	0.858
54	三硫杂己烷	0.290	0.049 0	-0.957	-0.218	-0.002 00	-0.002 00
55	2,2,3,4-四甲基戊烷	-0.206	-0.035 0	-0.470	-0.107	0.858	0.858
56	3-乙基-3-甲基庚烷	-0.206	-0.035 0	-0.470	-0.107	0.858	0.858
57	溴戊烷	-0.279	-0.047 0	-0.574	-0.131	-0.770	-0.770
58	3,4-二甲基己烷	-0.420	-0.071 0	-0.904	-0.206	0.076 0	0.076 0
59	1-乙酰环己烯	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
60	2-氯己烷	-0.497	-0.084 0	0.867	0.198	-0.033 0	-0.033 0
61	叔丁基苯	-0.651	-0.110	0.656	0.150	-0.383	-0.383
62	4-甲基苯戊酮	0.551	0.093 0	-0.313	-0.071 0	0.774	0.774
63	N,N-二甲基丙酰胺	-0.651	-0.110	0.656	0.150	-0.383	-0.383
64	1-甲基萘	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
65	4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.983	0.165	0.177	0.040 0	-0.055 0	-0.055 0
66	1-甲基萘	-0.206	-0.035 0	-0.470	-0.107	0.858	0.858
67	2-甲基萘	-0.497	-0.084 0	0.867	0.198	-0.033 0	-0.033 0

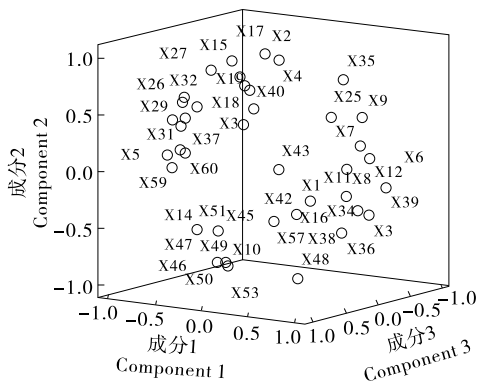


图 7 主成分散点图

Figure 7 The principal component scatter point chart

以第 1、2、3 贡献率大小为分配系数,计算综合得分 $F=0.520\times F1+0.282\times F2+0.198\times F3$ 。不同发软程度泡菜综合得分见表 9。从不同发软程度泡菜风味物质主成分综合得分排名上看,正常泡菜风味物质综合得分最高,软化程度越大,综合得分越低,因此泡菜发软导致风味下降,应采取适当的措施阻止泡菜发软至软腐的状态。而从感官评分上看,发软严重泡菜的气味评分较优,但气味对感官评分的影响最小,说明不能单一的从感官评分来判定泡菜品质。

3 结论

正常泡菜的质构指标均优于发软泡菜,色泽均呈黄绿色

表 9 不同发软程度泡菜标准化后主成分得分

Table 9 Principal component scores (after standardization) of different degrees of softness of pickles

样品	F1	F2	F3	综合得分	排名
正常泡菜	8.755 679	1.162 496	-0.302 885 1	9.615 289 5	1
轻度发软	-4.429 700	5.696 409	-0.181 114 5	1.085 598 9	2
中度发软	-1.839 860	-3.089 870	4.723 326 7	-0.206 399 9	3
严重发软	-2.486 130	-3.768 990	-4.239 363 8	-10.494 481 4	4

调,色泽、气味、滋味、质地等因子不是独立影响感官品质,而是综合起来共同决定感官品质。发软程度越大,总酸含量越高,且发软泡菜盐度均高于正常泡菜;通过 HS-SPME-GC-MS 对泡菜挥发性成分进行分析,正常泡菜挥发性成分种类最多,发软严重泡菜挥发性成分种类最少;二甲基三硫是区别正常泡菜与发软泡菜的特征风味物质;乙醛二甲基硫缩醛是发软严重泡菜的特征风味。通过对 4 种泡菜风味成分进行主成分分析,综合考虑挥发性成分相对含量及种类,结合理化指标,正常泡菜的品质最佳,随着发软程度的加深,泡菜品质逐步下降。

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.

- [2] 陈岑. 泡菜中腐败微生物的分离、鉴定及其对泡菜品质的影响[D]. 雅安: 四川农业大学, 2015: 2-3.
- [3] 敖晓琳, 蔡义民, 夏姣, 等. 引起泡菜“生花”腐败微生物的分离鉴定[J]. 食品科学, 2013, 34(21): 204-208.
- [4] CHO G Y, LEE M H, CHOI C. Survival of *Escherichia coli*, O157:H7 and *Listeria monocytogenes*, during kimchi fermentation supplemented with raw pork meat[J]. Food Control, 2011, 22(8): 1 253-1 260.
- [5] 杜小琴. 泡菜软化控制措施研究[D]. 重庆: 西华大学, 2008: 1-2.
- [6] CHA Y J, KIM H, CADWALLADER K R. Aroma-active compounds in Kimchi during fermentation [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1998, 46(5): 1 944-1 953.
- [7] JIM H K, SOHN K H. Flavor compounds of dongchimi soup by different fermentation temperature and salt concentration [J]. Food Science & Biotechnology, 2001, 10(3): 236-240.
- [8] PARK J M, SHIN J H, BAK D J, et al. Effect of a *Leuconostoc mesenteroides* strain as a starter culture isolated from the kimchi [J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(6): 1 729-1 733.
- [9] MOON S H, CHANG M, KIM H Y, et al. *Pichia kudriavzevii* is the major yeast involved in film-formation, off-odor production, and texture-softening in over-ripened Kimchi[J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(2): 489-497.
- [10] 陈功, 张其圣, 余文华, 等. 四川泡菜挥发性成分及主体风味物质的研究(二)[J]. 中国酿造, 2010(12): 19-23.
- [11] 熊涛, 关倩倩, 谢明勇. 直投式与传统发酵泡菜工艺中病原菌的变化规律[J]. 食品科学, 2012, 33(13): 140-143.
- [12] 汪欣, 汪立平, 吴正钧, 等. 前处理方式对预腌萝卜果胶酶活性和脆度的影响[J]. 食品工业科技, 2012, 33(20): 219-222.
- [13] 姚利玄. 腌制萝卜工艺及黄变与脆度的关系研究[D]. 湖北: 华中农业大学, 2010: 10-11.
- [14] 乌日娜, 孟令帅, 王茜茜, 等. 延边泡菜品质评价以及耐盐酵母菌的筛选[J]. 食品科学, 2015, 36(5): 83-88.
- [15] 陈姝娟, 陈安均, 何利, 等. 红萝卜泡菜微波杀菌工艺的优化[J]. 食品与机械, 2016, 32(7): 202-206.
- [16] 闫凯. 泡菜发酵工艺及保藏性的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013: 45-46.
- [17] 赖凌凌, 郭雅玲. $L^* a^* b^*$ 表色系统与绿茶汤色的相关性分析[J]. 热带作物学报, 2011, 32(6): 1 172-1 175.
- [18] 张其圣, 陈功, 余文华, 等. 四川泡菜香气预处理及其主要成分的研究[J]. 食品与发酵科技, 2010, 46(6): 1-4.
- [19] 王彬, 陈敏敏, 朱海生, 等. 果蔬酶促褐变研究进展[J]. 中国农学通报, 2016, 32(28): 189-194.
- [20] 苏青海, 苏纯营. 酱腌菜的脆性变化及保脆措施[J]. 四川食品工业科技, 1995(3): 29-30.
- [21] EDRIS A E, FADEL H M. Investigation of the volatile aroma components of garlic leaves essential oil. Possibility of utilization to enrich garlic bulb oil[J]. European Food Research and Technology, 2002, 214(2): 105-107.
- [22] 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(10): 179-183.
- [23] 赵建新, 陈洁, 田丰伟, 等. 中温发酵酸乳的挥发性风味成分与感官特性的研究[J]. 食品工业科技, 2008(12): 69-73.
- [24] ZHANG Rong, WU Qun, XU Yan. Aroma characteristics of Moutai-flavour liquor produced with *Bacillus licheniformis* by solid-state fermentation[J]. Letters in Applied Microbiology, 2013, 57(1): 10-11.
- [25] HU Wei, ZHANG Liang-xiao, LI Pei-wu, et al. Characterization of volatile components in four vegetable oils by headspace two-dimensional comprehensive chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. Talanta, 2014, 129C(21): 629-635.
- [26] 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.
- [27] MONTERO-CALDERON M, ROJAS-GRAÜ M A, AGUILÓ-Aguayo I, et al. Influence of modified atmosphere packaging on volatile compounds and physicochemical and antioxidant attributes of fresh-cut pineapple (*Ananas comosus*) [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2010, 58(8): 5 042.
- [28] 蒋丽, 王雪莹, 杨洲, 等. 自然发酵与接种发酵泡菜香气成分分析[J]. 食品科学, 2011, 32(22): 276-279.

信息窗

悉尼大学研究: 食用垃圾食品会减小自控力

悉尼近日举办了澳洲神经科学学会年度科学会议(Australasian Neuroscience Society Annual Scientific Meeting), 在会议中, 来自悉尼大学心理学学院的约翰斯顿(Ian Johnston)进行了新研究成果展示, 其指出食用高脂肪和高糖食物, 将减小自控力。

《先驱太阳报》报道, 约翰斯顿指出, 如果人们食用高脂肪、高糖食物, 将减小自控力, 影响记忆力, 并增加焦虑感。而锻炼和健康饮食, 可以极大降低这些负面影响。

研究者给试验中的老鼠食用了 6 周甜炼乳。结果显

示, 那些不能抵抗甜炼乳诱惑的老鼠, 在食物选择方面表现得更冲动。接下来 6 周时间, 研究人员让老鼠恢复了健康饮食, 它们也就回到了最初的自控力。

此外, 研究人员把一组老鼠归类为易冲动型, 并给它们食用了一个月在超市购买的垃圾食品。研究人员发现, 老鼠食用的垃圾食品越多, 它们自控力就越差, 并增加更多体重。

(来源: 澳洲网)