

引用格式:

田艳, 赵玲艳, 陈秋佳, 廖安, 赖灯妮, 邓放明. 芥菜自然发酵过程中主要化学成分的变化[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2021, 47(1): 117-124.

TIAN Y, ZHAO L Y, CHEN Q J, LIAO A, LAI D N, DENG F M. Variation of main chemical components in leaf mustard during natural fermentation[J]. Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences), 2021, 47(1): 117-124.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



芥菜自然发酵过程中主要化学成分的变化

田艳, 赵玲艳, 陈秋佳, 廖安, 赖灯妮, 邓放明*

(湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南 长沙 410128)

摘要:以华容大叶芥菜(HLLM)和高菜(*Brassica juncea* var. *integlifolia*, BJVI)为原料, 测定和分析比较其自然发酵过程中的主要化学成分。结果表明: BJVI 中的水分、脂肪、蛋白质、维生素 C、氨基酸态氮和磷的质量分数高于 HLLM 的, HLLM 中的可溶性总糖、总酸、膳食纤维、钙、铁的质量分数高于 BJVI 的; 新鲜 HLLM 的硫代葡萄糖苷总量高于新鲜 BJVI 的, 新鲜 HLLM 和 BJVI 中硫代葡萄糖苷总量分别为 50.23、46.38 $\mu\text{mol/g}$, 茎皮、叶柄、茎髓、叶片中的硫代葡萄糖苷总量依次减少; 自然发酵过程中, HLLM 和 BJVI 中的可溶性总糖、膳食纤维、蛋白质、脂肪、维生素 C 质量分数和硫代葡萄糖苷总量都随发酵时间的延长而下降, 总酸和氨基酸态氮含量则随发酵时间的延长而增加; 新鲜 HLLM 和 BJVI 中分别鉴定出 7、11 种主要的挥发性成分, 其中异硫氰酸烯丙酯相对含量最高, 分别为 92.83% 和 85.98%; HLLM 和 BJVI 经过发酵后产生大量挥发性成分, 共鉴定出酯类、醇类、醛类、酸类、酮类、烃类、腈类、酚类、多硫化物和其他化合物 10 类, 共 93 种化合物, 异硫氰酸烯丙酯相对含量明显下降。可见, 新鲜 HLLM 和 BJVI 化学成分比较全面, 硫代葡萄糖苷总量较高, 具有较高的食用和应用价值; 发酵 HLLM 和 BJVI 的风味独特、味道醇厚。

关键词: 华容大叶芥菜; 高菜; 化学成分; 硫代葡萄糖苷; 挥发性成分; 自然发酵

中图分类号: S637.2; TS255.7

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2021)01-0117-08

Variation of main chemical components in leaf mustard during natural fermentation

TIAN Yan, ZHAO Lingyan, CHEN Qiuji, LIAO An, LAI Dengni, DENG Fangming*

(College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract: The main chemical components in the natural fermentation of Huarong large-leaf mustard (HLLM) and *Brassica juncea* var. *integlifolia*(BJVI) were characterized. The results showed the mass fractions of water, fat, protein, vitamin C, amino acid nitrogen and phosphorus in BJVI were higher than those of HLLM, and the mass fractions of total soluble sugar, total acid, dietary fiber, calcium and iron in HLLM were higher than those of BJVI. The total amounts of glucosinolates in fresh HLLM were higher than those of fresh BJVI. The total amounts of glucosinolates in fresh HLLM and BJVI were 50.23, 46.38 $\mu\text{mol/g}$, respectively, and the total amounts of glucosinolates in stem bark, petiole, stem and leaf of fresh HLLM and BJVI decreased successively. The mass fractions of soluble total sugar, dietary fiber, protein, fat, vitamin C and the total amounts of glucosinolates in leaf mustard decreased with fermentation, the mass fractions of total acid and amino nitrogen increased with fermentation. 7 and 11 major volatile components were identified in fresh HLLM and BJVI, among which allyl isothiocyanate had the highest relative content, 92.83% and 85.98% respectively. A large number of volatile compounds were produced after fermentation of HLLM and BJVI, and a total of 93 compounds of 10

收稿日期: 2020-03-16

修回日期: 2020-04-18

基金项目: 国家现代农业特色蔬菜产业技术体系建设专项(CARS-24-E-02); 湖南农业大学双一流建设项目(SYL201802006)

作者简介: 田艳(1988—), 女, 重庆人, 博士研究生, 主要从事植物功能性成分研究, tianyan0329@126.com; *通信作者, 邓放明, 博士, 教授, 主要从事食品科学研究, fmdenghnan@sina.com

classes were identified, and allyl isothiocyanate decreased significantly. Therefore, it can be seen that fresh HLLM and BJVI have relatively comprehensive chemical components with a high total amount of glucosinolates, which has higher edible and application value. While fermented HLLM and BJVI have unique flavor and mellow taste.

Keywords: Huarong large-leaf mustard; *Brassica juncea* var. *integlifolia*; chemical compounds; glucosinolate; volatile components; natural fermentation

芥菜(*Brassica juncea* (L.) Czern. et Coss.)属于十字花科芸薹属1年生草本植物^[1]。华容大叶芥菜(HLLM)是湖南省华容县的优选芥菜品种,其主要特点为植株叶脉和叶片呈绿色,叶柄宽厚,质地脆嫩。高菜(*Brassica juncea* var. *integlifolia*, BJVI)属于叶用芥菜宽柄芥变种,叶片宽大,叶脉呈紫色^[2]。芥菜作为中国的特色蔬菜,分布在长江以南各省。目前,湖南省华容县已是全国最大的叶用芥菜生产基地。2019年,华容全县芥菜种植面积达3万hm²,并形成了芥菜加工产业集群,其芥菜产品热销国内外^[3-4]。

芥菜叶富含叶绿素、 β -胡萝卜素、抗坏血酸、钾、钙、膳食纤维、黄酮类和硫代葡萄糖苷(简称硫苷, GSL)等营养和生物活性物质^[5-6]。近年来,芥菜的植物化学及其功能成分的研究引起了科学界的广泛关注,但多数集中在发酵工艺优化和挥发性物质分析^[7-9],发酵过程中的理化指标及其品质分析^[10-12],矿物质^[13]、氨基酸^[14-16]、总黄酮^[17-18]含量分析等,尚无HLLM和BJVI的主要化学成分及其在发酵过程中的变化规律的系统研究。本研究中,以新鲜及不同发酵时期的HLLM和BJVI为原料,测定和分析比较其水分、可溶性总糖、脂肪、蛋白质、维生素C、氨基酸态氮、膳食纤维、总酸、矿物质元素(钙、铁、磷)的质量分数及GSL总量;采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)对自然发酵过程中HLLM和BJVI中的挥发性成分进行鉴定分析,旨在为探索新鲜和发酵芥菜的营养价值和合理利用芥菜资源提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试新鲜HLLM和BJVI来自湖南省华容县芥菜基地。

1.2 方法

1.2.1 样品处理

鲜样处理。采摘后的HLLM和BJVI清洗去除表面污泥,擦去多余水分,用自封袋包装好后,于-80℃超低温冰箱保存,用于测量水分、钙、铁、磷、总酸、维生素C的质量分数。

干样处理。将HLLM和BJVI洗净后,分别选取整株、叶片(指不包含叶柄的叶子部位)、叶柄、茎皮和茎髓切成小段,分别真空冷冻干燥后用高速中药粉碎机粉碎,过孔径0.25mm筛,装袋密封,于-80℃超低温冰箱保存,用于测量可溶性总糖、脂肪、蛋白质、氨基酸态氮、膳食纤维的质量分数和GSL总量。

发酵样品处理。采摘后的HLLM和BJVI清洗去除表面污泥,晾干,整棵放入发酵桶,每铺1层菜便撒1层盐(盐的质量为鲜菜质量的15%),菜和盐铺撒好后用重物压住,进行自然发酵。发酵周期70d。每隔10d取1次样。取样后与新鲜芥菜同样处理。

1.2.2 主要营养成分和GSL总量的测定

参照文献^[19-24]的方法,测定芥菜样品中的水分、可溶性总糖、脂肪、蛋白质、氨基酸态氮、维生素C、膳食纤维、总酸、钙、铁、磷的质量分数和GSL总量。

1.2.3 挥发性成分的测定

参照文献^[7]的方法,利用HS-SPME-GC-MS(7890B-5975C GC-MS联用仪为Agilent的产品,SPME装置手柄、固定搭载装置50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头为Supelco的产品)测定芥菜样品中挥发性成分的相对含量。

1.3 数据处理

试验数据运用Excel 2007整理,利用SPSS 19.0进行统计分析,采用LSD进行差异显著性检验。

2 结果与分析

2.1 新鲜 HLLM 与 BJVI 中的主要营养成分和 GSL

由表 1 和表 2 可知,新鲜 HLLM 和 BJVI 中都含有丰富的营养成分;BJVI 中的水分、脂肪、蛋白

质、维生素 C、氨基酸态氮和磷的质量分数高于 HLLM 的;HLLM 中的可溶性总糖、总酸、膳食纤维、钙、铁的质量分数及 GSL 总量高于 BJVI 的;茎皮、叶柄、茎髓、叶片中 GSL 总量依次减少。

表 1 新鲜 HLLM 与 BJVI 中的矿物质质量分数及 GSL 总量

Table 1 The mass fractions of mineral and total amount of GSL in fresh HLLM and BJVI

样品	矿物质质量分数(g·kg ⁻¹)			GSL/(μmol·g ⁻¹)				
	钙	铁	磷	整株	叶片	叶柄	茎皮	茎髓
HLLM	(1 433.50±21.12)a	(235.83±8.52)a	(2 681.31±76.72)b	(50.23±0.47)a	38.26±0.46	(47.86±0.18)a	53.58±1.12	(45.48±0.34)a
BJVI	(1 163.97±28.27)b	(205.01±9.59)b	(3 487.23±96.86)a	(46.38±1.15)b	36.29±0.34	(43.34±0.40)b	51.60±0.37	(42.87±1.29)b

同列不同字母示不同样品间的差异有统计学意义(P<0.05)。

表 2 发酵过程中 HLLM 与 BJVI 中的主要营养成分质量分数和 GSL 总量

Table 2 The mass fractions of main nutrients and total amount of GSL in HLLM and BJVI during fermentation

样品	发酵时间/d	水分/(g·(100 g) ⁻¹)	可溶性总糖/(g·(100 g) ⁻¹)	脂肪/(g·(100 g) ⁻¹)	蛋白质/(g·(100 g) ⁻¹)	氨基酸态氮/(g·(100 g) ⁻¹)	膳食纤维/(g·(100 g) ⁻¹)	总酸/%	维生素 C/(mg·(100 g) ⁻¹)	GSL/(μmol·g ⁻¹)
HLLM	0	(92.88±0.42)a	(2.50±0.04)a	(0.30±0.01)a	(1.91±0.02)a	(0.12±0.01)h	(1.20±0.02)a	(0.16±0.01)h	(44.85±2.79)a	(50.23±0.47)a
	10	(86.51±1.51)b	(2.00±0.03)b	(0.21±0.03)b	(1.60±0.05)b	(0.16±0.02)g	(1.10±0.04)b	(0.23±0.03)g	(30.33±2.54)b	(30.00±0.55)b
	20	(82.50±0.65)c	(1.70±0.03)c	(0.17±0.04)c	(1.50±0.03)c	(0.17±0.03)f	(1.10±0.05)c	(0.50±0.03)f	(24.12±1.77)c	(22.00±0.78)c
	30	(82.00±0.62)c	(1.50±0.02)d	(0.15±0.03)e	(1.40±0.03)d	(0.18±0.02)e	(0.90±0.05)d	(0.70±0.01)e	(18.34±1.73)d	(16.00±0.94)d
	40	(81.00±0.65)cd	(1.30±0.04)e	(0.14±0.02)e	(1.30±0.03)e	(0.19±0.02)d	(0.80±0.04)e	(0.90±0.04)d	(13.21±2.01)e	(14.80±0.66)e
	50	(80.00±1.77)d	(1.20±0.03)fg	(0.14±0.01)e	(1.20±0.04)f	(0.20±0.04)c	(0.70±0.02)f	(1.00±0.03)c	(9.45±1.99)f	(10.00±0.78)f
	60	(80.00±0.86)d	(1.10±0.03)g	(0.13±0.02)f	(1.10±0.02)g	(0.21±0.05)b	(0.65±0.02)g	(1.22±0.01)b	(7.21±1.68)g	(8.50±0.98)g
BJVI	0	(93.45±0.6)a	(1.83±0.01)a	(0.38±0.02)a	(2.05±0.04)a	(0.18±0.01)g	(1.13±0.01)a	(0.15±0.01)h	(51.12±2.88)a	(46.38±1.15)a
	10	(87.61±0.82)b	(1.21±0.03)b	(0.25±0.02)b	(1.76±0.06)b	(0.19±0.02)f	(1.10±0.01)a	(0.21±0.01)g	(35.06±2.38)b	(32.57±0.56)b
	20	(83.30±0.92)c	(1.00±0.02)c	(0.23±0.02)c	(1.63±0.05)c	(0.21±0.01)e	(1.00±0.01)a	(0.31±0.01)f	(28.66±1.85)c	(26.67±0.79)c
	30	(82.64±0.49)c	(0.91±0.02)d	(0.19±0.02)d	(1.49±0.05)d	(0.23±0.01)d	(0.80±0.01)b	(0.50±0.01)e	(20.24±1.44)d	(19.76±1.33)d
	40	(81.44±0.75)cd	(0.86±0.01)e	(0.18±0.02)e	(1.38±0.07)e	(0.24±0.02)c	(0.70±0.01)c	(0.75±0.01)d	(14.65±1.83)e	(14.04±1.28)e
	50	(80.50±0.67)d	(0.80±0.01)f	(0.16±0.02)f	(1.30±0.07)f	(0.26±0.01)a	(0.60±0.01)d	(0.93±0.01)c	(12.07±1.65)f	(9.78±1.66)f
	60	(80.10±0.84)d	(0.78±0.02)f	(0.15±0.02)fg	(1.26±0.05)f	(0.25±0.03)b	(0.55±0.01)e	(1.04±0.01)b	(9.25±1.74)g	(8.09±0.88)fg
70	(79.47±0.63)d	(0.77±0.03)f	(0.15±0.02)g	(1.12±0.05)g	(0.26±0.01)a	(0.50±0.01)f	(1.28±0.01)a	(6.75±1.63)h	(6.79±0.92)g	

同一样品内不同字母示不同发酵时间处理间的差异有统计学意义(P<0.05)。

2.2 HLLM 与 BJVI 发酵过程中主要营养成分和 GSL 的变化

HLLM 与 BJVI 发酵过程中主要营养成分和 GSL 的变化情况列于表 2。除含水量外,同一发酵时间,2 种芥菜发酵样品中的营养成分高低与新鲜芥菜中的一致,BJVI 中的脂肪、蛋白质、维生素 C、氨基酸态氮的质量分数高于 HLLM 的;HLLM 中的可溶性总糖、总酸、膳食纤维的质量分数高于 BJVI 的。

在发酵过程中,HLLM 和 BJVI 中的含水量都呈现下降趋势,发酵初期(0~20 d)下降速度较快,到后期下降较缓。其主要原因:在发酵初期,外界

盐浓度较高,导致细胞失水,含水量下降快;发酵后期,当芥菜细胞内外盐浓度达到平衡,渗透压下降,水分转移少,含水量下降缓慢。两者的可溶性总糖、膳食纤维、脂肪的质量分数在发酵期间都呈现下降趋势。其主要原因:糖类在微生物发酵作用下转化为有机酸或二氧化碳、乙醇、乳酸等,还有其他的生化反应过程也可能导致可溶性总糖的下降;发酵期间由于微生物的存在,一些膳食纤维可被微生物利用降解而产生短链脂肪酸及烷烃类物质,脂肪被分解产生一些脂肪酸等香味物质,从而导致了膳食纤维和脂肪质量分数的整体下降。两者

的蛋白质质量分数在发酵期间都呈现缓慢下降趋势,这是由于在微生物的作用下,蛋白质降解为氨基酸态氮及其他香味成分,但由于高盐条件对微生物及蛋白酶起到一定的抑制作用,蛋白质质量分数下降速度较缓。两者的维生素 C 质量分数在发酵期间都呈现下降趋势,发酵 70 d 后,2 种芥菜中维生素 C 的损失率接近 85%。发酵过程芥菜中水分的流失及光、热、氧化反应等都是引起芥菜中的维生素 C 损失的原因。

HLLM 和 BJVI 中的总酸和氨基酸态氮质量分数在发酵期间都呈现上升趋势。在自然发酵过程中,由于乳酸菌的作用,随着其产酸能力的不断增强,总酸量也不断增加。氨基酸态氮的变化主要有 2 个方面的影响:一是由于蛋白酶及微生物的作用,将蛋白质降解,从而导致氨基酸态氮量逐渐增加;二是氨基酸同时也作为微生物的营养成分被利用而逐渐减少。

发酵 10、20、30 d 时, BJVI 中 GSL 总量高于 HLLM 的,其他发酵时间段的 HLLM 中 GSL 总量

高于 BJVI 的,两者的 GSL 总量在发酵期间都呈下降趋势。发酵 70 d 后,2 种芥菜中 GSL 总量下降接近 85%。发酵期间芥菜 GSL 总量下降的可能原因:一是芥菜采摘及处理过程中受到的机械损伤,会导致芥菜中的 GSL 与黑芥子酶结合, GSL 降解为异硫氰酸酯、异硫氰酸盐、腈类化合物等挥发性物质;二是加盐腌制,芥菜中部分 GSL 在盐溶液中发生化学降解;三是发酵初期,芥菜温度升高,造成部分 GSL 的降解损失;四是微生物及其代谢产物可能引起部分 GSL 降解损失。

2.3 HLLM 与 BJVI 发酵过程中挥发性物质的变化

HLLM 和 BJVI 在发酵过程中共鉴定出 93 种挥发性成分,分别为酯类、醇类、酮类、酸类、腈类、醛类、酚类、烃类、多硫化物及其他化合物,共 10 类(表 3),其中,除发酵 70 d 的 BJVI 外,酯类化合物异硫氰酸烯丙酯(AITC)的相对含量均最高;挥发性化合物的种类和相对含量因芥菜品种和发酵阶段不同有很大差别。

表 3 发酵过程中 HLLM 与 BJVI 中主要挥发性化合物的相对含量和种类

Table 3 The relative contents and species of major volatile compounds in HLLM and BJVI during fermentation

样品	发酵时间/d	相对含量/%										总计
		酯类	醇类	酮类	酸类	腈类	醛类	酚类	烃类	多硫化物	其他	
HLLM	0	96.10(5)	1.44(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	97.66(7)
	10	97.97(7)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(1)	0.00(0)	0.13(2)	0.82(1)	0.04(2)	0.00(0)	0.00(0)	99.04(13)
	20	81.90(3)	3.53(6)	0.00(0)	0.20(2)	0.10(1)	1.13(4)	0.00(0)	0.63(2)	0.26(2)	0.00(0)	87.75(20)
	30	78.45(3)	0.66(3)	2.65(2)	0.01(1)	0.10(1)	0.08(3)	0.44(1)	0.10(1)	0.00(0)	0.08(2)	82.57(17)
	40	70.30(4)	2.31(4)	0.23(1)	0.00(0)	0.19(1)	0.26(2)	0.83(1)	0.15(1)	0.00(0)	0.87(3)	75.14(17)
	50	61.42(6)	5.62(6)	0.43(2)	0.00(0)	0.90(1)	1.02(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.45(1)	69.84(21)
	60	51.51(6)	6.68(6)	3.14(1)	0.00(0)	4.33(3)	5.70(11)	1.20(1)	0.89(1)	1.23(2)	0.00(0)	74.68(31)
BJVI	0	89.12(5)	1.62(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.07(1)	0.04(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.15(2)	0.00(0)	91.00(11)
	10	83.19(4)	0.98(5)	0.02(1)	0.00(0)	0.48(2)	1.32(7)	0.44(3)	0.57(1)	0.20(2)	0.27(4)	87.47(29)
	20	79.61(8)	2.69(5)	0.00(0)	0.09(1)	1.21(2)	0.75(7)	1.43(3)	1.46(2)	0.31(1)	0.32(2)	87.87(31)
	30	72.11(6)	3.29(8)	0.00(0)	0.13(1)	2.03(3)	1.32(10)	2.92(2)	1.15(2)	0.18(2)	0.03(2)	83.16(36)
	40	48.97(8)	5.78(7)	0.00(0)	0.19(1)	5.51(3)	6.69(12)	3.90(2)	1.09(3)	0.47(2)	0.03(2)	72.63(40)
	50	38.25(4)	12.34(7)	0.75(2)	0.25(1)	9.85(4)	5.96(10)	6.82(3)	0.33(2)	0.49(2)	1.20(4)	76.24(39)
	60	13.85(5)	20.67(7)	0.94(1)	0.76(1)	14.41(4)	13.13(11)	7.01(3)	0.23(2)	0.32(2)	0.30(2)	71.62(38)
70	12.42(4)	20.31(8)	0.00(0)	0.84(1)	8.97(3)	9.13(10)	16.05(3)	0.39(3)	0.93(2)	0.28(2)	69.32(36)	

括号内为种类数。

新鲜 HLLM 中共鉴定出 7 种主要的挥发性成分,其中酯类化合物 5 种,分别是 AITC(92.83%)、2-苯基乙基异硫代氰酸酯(1.25%)、3-丁烯基异硫氰酸酯(1.19%)、甲基丁基异硫氰酸酯(0.49%)、异硫

氰酸仲丁酯(0.34%) 醇类化合物 1 种,即 3-己烯-1-醇(1.44%);腈类化合物 1 种,即丁烯腈(0.12%)。挥发性化合物的种类随发酵时间延长不断变化,至 60 d 时,挥发性化合物种类增至最多,达 31 种,

增加的主要化合物为醇类、腈类、醛类化合物；但发酵到 70 d 时，挥发性化合物的种类降至 22 种，其相对含量也降至 50.25%，尤其是 AITC 大量减少。

新鲜 BJVI 中共鉴定出 11 种主要的挥发性成分，其中酯类化合物 5 种，分别是 AITC (85.98%)、3-丁烯基异硫氰酸酯(1.25%)、异硫氰酸-2-苯乙酯(1.30%)、甲基丁基异硫氰酸酯(0.48%)、异硫氰酸异丁酯(0.11%)；醇类化合物 2 种，分别是苯乙醇(0.05%)、叶醇(1.57%)；腈类化合物 1 种，即 3-苯基丙腈(0.07%)；醛类化合物 1 种，即葵醛(0.04%)；多硫化物 2 种，分别是二甲基二硫(0.08%)和二甲基三硫(0.07%)。首先，挥发性化合物的种类随发酵时间延长不断增加，至 40 d 时，化合物种类增至最多，达 40 种，增加的主要化合物为酯类、醇类、腈类、醛类、炔类化合物，之后挥发性化合物的种类随发酵时间延长逐渐减少，70 d 时降至 36 种，其相对含量也降至 69.32%，尤其是 AITC 大量减少。

发酵过程中，HLLM 和 BJVI 中酯类物质的相对含量均随发酵时间延长呈递减的趋势，发酵至 70 d 时，其相对含量分别减少了 65.95 和 76.70 个百分点，两者的酯类化合物种类差别不大，但 HLLM 中酯类物质的相对含量均高于 BJVI 的。发酵初期以 AITC 为主，其次是 3-丁烯基异硫氰酸酯；发酵中后期，由于芥菜中 GSL 的酶解及微生物产生生化反应等，AITC 相对含量减少，产生了异硫代氰酸丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、2-甲基丁酸乙酯、十三烷酸甲酯、十六酸乙酯等酯类物质，赋予了发酵芥菜更丰富的酯类香味成分。

发酵过程中，由于微生物酵母菌的参与，醇类化合物的产生不可或缺，发酵 50~70 d 时，2 种芥菜中醇类化合物的相对含量和种类均保持在较高水平。70 d 时，HLLM 中醇类化合物的总相对含量为 8.98%，主要为苯乙醇(4.35%)、3-己烯-1-醇(1.14%)和 3-甲基-1-丁醇(1.27%)等；而 BJVI 中醇类化合物的总相对含量高达 20.31%，主要为苯乙醇(8.29%)、叶醇(2.07%)、异戊醇(2.12%)、顺-2-戊烯醇(2.20%)、2-甲基-1-丁醇(1.46%)、正戊醇(3.73%)等。醇类化合物在发酵过程中占有比较重要的部分，尤其在发酵后期，醇类物质还与有机酸反应生成具有香味的酯类化合物。

HLLM 和 BJVI 发酵过程中产生的酮类化合物

相对较少，主要有反式 β -紫罗兰酮、4-吡啶酮、2-氮己环酮、1-乙酰基-4-吡啶酮、1-戊烯-3-酮。酮类化合物是具有甘草气味的微生物代谢产物，但酮类化合物不稳定，在发酵后熟过程中可能会形成相应的酸和醇，酮类化合物种类和相对含量都会减少，发酵到 70 d 时，BJVI 中未检出酮类化合物。

2 种芥菜发酵过程中检测出的挥发性酸类化合物均较少。HLLM 发酵前期主要检出 3-羟基邻氨基苯甲酸、乙酸、乙二酸，而在发酵后期未检出酸类化合物；BJVI 发酵过程中产生的酸类化合物主要是 2-甲基丁酸，虽相对含量较低，但整个发酵过程中呈现递增趋势，发酵至 70 d 时，2-甲基丁酸相对含量为 0.84%。酸类化合物是发酵芥菜中的一种重要滋味成分，但大部分都是有机酸呈现，而挥发性酸含量通常较少。

HLLM 与 BJVI 发酵过程中腈类化合物相对含量和种类总体呈现递增趋势，其中苯代丙腈是 2 种发酵芥菜中都检出的腈类化合物，发酵至 70 d 时，BJVI 中苯代丙腈相对含量高达 5.14%。除此之外，HLLM 发酵过程中还检测出了烯腈、3-丁腈、2-丁腈，BJVI 发酵过程中还检测出 4-(甲硫基)丁腈、3-苯基丙腈、4-甲基戊腈。

发酵过程中 2 种芥菜的醛类化合物不断变化，发酵至 60 d 时，HLLM 和 BJVI 中醛类化合物相对含量分别为 5.70% 和 13.13%，都各自包含了 11 种不同的化合物，其中壬醛相对含量较高，HLLM 和 BJVI 中分别为 1.80% 和 4.71%，还有葵醛、庚醛、苯甲醛、苯乙醛、2-己烯醛、丙烯醛等共同为芥菜贡献甜香风味。

BJVI 发酵过程中酚类化合物的相对含量随发酵时间延长而呈递增趋势。除发酵 10 d 外，BJVI 中酚类相对含量均高于 HLLM 的。BJVI 中主要有 4-乙基愈创木酚、4-乙烯基愈创木酚、对乙基苯酚，HLLM 中主要有 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚和 2-乙基苯酚，这些酚类化合物主要是带有苯环的芳香酚，具有香辛料和草药的香气。

HLLM 与 BJVI 发酵过程中炔类化合物随发酵时间延长呈不规则变化。发酵开始至 50 d 时，BJVI 中炔类化合物的相对含量较 HLLM 中的高，主要以苯乙烯、2,2-二甲基丁烷为主。炔类物质具有特殊的香气，但由于香气阈值较高，对发酵芥菜风味的

贡献较小。

发酵过程中 2 种芥菜中的多硫化物相对含量都较低,共有 4 种,主要有二甲基二硫、二甲基三硫,其中二甲基二硫具有蔬菜香,二甲基三硫具有大蒜味和焦香,对发酵芥菜的风味影响较大。

除发酵 30、40 d 外,BJVI 中其他化合物的相对含量和种类均较 HLLM 中高,主要以杂环化合物为主,包括 5-甲基噻唑、2-甲基噻唑、1,3,5-三嗪、2-乙基-2-咪啉、2-正丙基咪喃、2,3-二氢苯并咪喃等,其中吡嗪、咪喃等具有坚果香味,对芥菜整体风味的形成具有协同作用。

3 结论与讨论

HLLM 和 BJVI 是湖南省华容县腌制蔬菜加工的主要原料。本研究中,分析了 HLLM 和 BJVI 自然发酵过程中的主要化学成分,HLLM 与 BJVI 中含有蛋白质、糖类、维生素 C 和矿物质等营养成分,其含量基本与刘独臣等^[18]报道的四川叶用芥菜的主要营养成分一致。BJVI 中水分、脂肪、蛋白质、维生素 C、氨基酸态氮和磷的质量分数高于 HLLM 的;HLLM 中可溶性总糖、总酸、膳食纤维、钙、铁的质量分数高于 BJVI 的。

GSL 是植物的一种含硫次生代谢产物,可通过酶降解、热降解和化学降解 3 种降解途径生成具有鲜、香、苦、辣风味的异硫氰酸酯等降解产物,是十字花科蔬菜风味和气味形成的重要前体物质,也是十字花科蔬菜的重要生物活性成分。本研究中,HLLM 的 GSL 总量高于 BJVI 的,新鲜 HLLM、BJVI 整叶中 GSL 总量分别为 50.23、46.38 $\mu\text{mol/g}$,均高于孙秀波等^[25]报道的芥菜中 GSL 总量(32.17 $\mu\text{mol/g}$),也高于大部分十字花科蔬菜的 GSL 总量(白菜类 32.26 $\mu\text{mol/g}$ 、萝卜类 20.82 $\mu\text{mol/g}$),但低于甘蓝类的 GSL 总量(295.24 $\mu\text{mol/g}$)。HLLM 和 BJVI 不同部位的 GSL 总量存在差异,茎皮、叶柄、茎髓、叶片中 GSL 总量依次减少。GSL 及其降解产物具有多种生物活性,如抗癌^[26]、抗炎^[27]等。基于 HLLM 和 BJVI 中含有较高的 GSL 及其降解产物,HLLM 和 BJVI 不仅是风味独特的蔬菜,还是具有一定保健功能的蔬菜,可作为制备 GSL 及其降解产物的重要原料。可见,HLLM 和 BJVI 具有较高的食用和应用价值。

本研究中,HLLM 和 BJVI 发酵过程中可溶性总糖、蛋白质、膳食纤维、脂肪、维生素 C 质量分数和 GSL 总量都随发酵时间的延长而下降。HLLM 和 BJVI 发酵 70 d 后,维生素 C 质量分数和 GSL 总量下降接近 85%,而总酸和氨基酸态氮质量分数则随发酵时间的延长而增加。这是由于微生物的发酵作用和芥菜自身的生化反应,使部分物质在发酵过程中降解并转化成其他成分,如:可溶性总糖被微生物利用转化为有机酸;蛋白质分解后质量分数降低,而其降解产物氨基酸态氮质量分数增加^[28];烯丙基硫代葡萄糖苷等大分子硫苷降解后 GSL 总量降低。

本研究中,新鲜 HLLM 中共鉴定出 7 种挥发性成分,分别是异硫氰酸烯丙酯(92.83%)、2-苯基乙基异硫代氰酸酯(1.25%)、3-丁烯基异硫氰酸酯(1.19%)、甲基丁基异硫氰酸酯(0.49%)、异硫氰酸仲丁酯(0.34%)、3-己烯-1-醇(1.44%)及丁烯腈(0.12%)。这与陈艳等^[29]检测出新鲜 HLLM 中挥发性成分 5 种(异硫氰酸烯丙酯、3-丁烯基异硫氰酸酯、苯乙酸苯乙酯、异硫氰酸苯乙酯、壬醛)的报道略有差异,可能是样品或样品处理差异的原因。新鲜 BJVI 中共鉴定出 11 种挥发性成分,分别是异硫氰酸烯丙酯(85.98%)、3-丁烯基异硫氰酸酯(1.25%)、异硫氰酸-2-苯乙酯(1.30%)、甲基丁基异硫氰酸酯(0.48%)、异硫氰酸异丁酯(0.11%)、苯乙醇(0.05%)、叶醇(1.57%)、3-苯基丙腈(0.07%)、葵醛(0.04%)、二甲基二硫(0.08%)和二甲基三硫(0.07%)。可见,HLLM 和 BJVI 由于品种不同,其挥发性成分存在差异,但异硫氰酸烯丙酯是新鲜 HLLM 和 BJVI 中的主要挥发性成分。这是由于未采收的芥菜中烯丙基硫代葡萄糖苷含量很高;采收后,在自身酶的作用下,烯丙基硫代葡萄糖苷就会立刻降解,产生大量异硫氰酸烯丙酯^[30-32]。

HLLM 和 BJVI 发酵后会产生大量挥发性成分。本研究中,从新鲜和发酵的 HLLM 和 BJVI 中共鉴定出 10 类共 93 种挥发性成分,比陈艳等^[29]报道的多,但挥发性成分种类一致,包括酯类、醇类、醛类、酸类、酮类、炔类、腈类、酚类、多硫化物和其他化合物,发酵丰富了芥菜的风味。HLLM 和 BJVI 在自然发酵过程中挥发性成分种类整体呈先增加后减少的趋势,而挥发性成分的相对含量整体

呈下降的趋势。这是由于发酵前期微生物的发酵作用和芥菜自身的生化反应比较活跃,许多大分子物质降解或转化为小分子物质,从而形成大量挥发性风味物质;发酵后期微生物的发酵作用和芥菜自身的生化反应减缓,而小分子挥发性风味物质又不断挥发。具体的挥发性风味物质在发酵过程中种类和相对含量的变化不尽相同,HLLM 和 BJVI 挥发性酯类物质相对含量整体分别减少了 65.95 和 76.70 个百分点,其中异硫氰酸烯丙酯相对含量分别减少 70.11 和 74.66 个百分点。这是由于发酵过程中芥菜中烯丙基硫代葡萄糖苷总量减少,其降解产物异硫氰酸烯丙酯也大量减少,这也是芥菜发酵后辛辣味明显下降的主要原因。HLLM 和 BJVI 发酵过程中产生了腈类化合物苯代丙腈,这与文献[7,10]中报道的一致。腈类化合物强烈的香气对发酵芥菜的风味贡献较大,主要通过异硫氰酸酯类化合物的降解反应生成^[10]。挥发性醇类、酚类、酸类和腈类物质的相对含量整体呈增加的趋势,它们是形成发酵芥菜独特风味的重要物质。

新鲜 HLLM 和 BJVI 营养成分比较全面,GSL 总量较高,是风味独特、具有一定保健功能的蔬菜,也是加工发酵蔬菜和制备 GSL 及其降解产物的重要原料,具有较高的食用和应用价值。HLLM 和 BJVI 经发酵后产生了酯类、醇类、醛类、酸类、酮类、烃类、腈类、酚类、多硫化物和其他化合物 10 类挥发性风味物质,辛辣味物质异硫氰酸烯丙酯明显下降。发酵芥菜风味独特、味道醇厚,其保健作用有待进一步研究。

参考文献:

- [1] LIN L Z, SUN J H, CHEN P, et al. UHPLC-PDA-ESI/HRMS/MSn analysis of anthocyanins, flavonol glycosides, and hydroxycinnamic acid derivatives in red mustard greens (*Brassica juncea* Coss. variety)[J]. *Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(22): 12059–12072.
- [2] 任锡亮,王毓洪,孟秋峰,等.高菜无公害栽培技术[J].*中国瓜菜*, 2009, 22(4): 47–48.
REN X L, WANG Y H, MENG Q F, et al. Pollution-free cultivation techniques of Gao Cai[J]. *China Cucurbits and Vegetables*, 2009, 22(4): 47–48.
- [3] 万子睦.华容县打造一流芥菜产业园[J].*湖南农业*, 2017(4): 31.
WAN Z M. Huarong County builds a first-class mustard industrial park[J]. *Hunan Agriculture*, 2017(4): 31.
- [4] 孔勇.华容县芥菜产业发展成效研究[J].*农业与技术*, 2018, 38(8): 158.
KONG Y. Research on the development effect of mustard industry in Huarong County[J]. *Agriculture and Technology*, 2018, 38(8): 158.
- [5] MICELI A, ALEO A, CORONA O, et al. Antibacterial activity of *Borago officinalis* and *Brassica juncea* aqueous extracts evaluated in vitro and in situ using different food model systems[J]. *Food Control*, 2014, 40: 157–164.
- [6] LIM H S, YOO E J, CHOI M R. Changes of physiological activity of mustard leaf during its fermentation period[J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2000, 10(1): 43–47.
- [7] 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.
CHAO Y Z, DENG F M. Optimization of second fermentation condition for pickled mustard and analysis of volatile compounds[J]. *China Brewing*, 2015, 34(4): 35–41.
- [8] SHEN Q, CHENG H, PU Y F, et al. Characterization of volatile compounds in pickled and dried mustard (*Brassica juncea*, Coss.) using optimal HS-SPME-GC-MS[J]. *CyTA-Journal of Food*, 2018, 16(1): 331–339.
- [9] SUN B, TIAN Y X, JIANG M, et al. Variation in the main health-promoting compounds and antioxidant activity of whole and individual edible parts of baby mustard (*Brassica juncea* var. *gemmifera*)[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 33845–33854.
- [10] 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.
HOU A X, WANG Y Q, HUANG Q, et al. Comparison of volatile flavor compounds and qualities between naturally fermented and inoculated Chinese leaf mustard (*Brassica juncea* Coss.) grown in Hunan Province, China[J]. *Food Science*, 2018, 39(6): 237–245.
- [11] 张雁,黄丽慧,陈于陇,等.不同品种芥菜发酵过程中亚硝酸盐变化规律的研究[J].*现代食品科技*, 2013, 29(9): 2152–2157.
ZHANG Y, HUANG L H, CHEN Y L, et al. Dynamic change of nitrite in different mustard cultivars during fermentation [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(9): 2152–2157.
- [12] 高倩妮,邹小欠,喻惜珍,等.腌制芥菜贮藏过程中理化指标的动态研究[J].*安徽科技学院学报*, 2018, 32(6): 88–95.
GAO Q N, ZOU X Q, YU X Z, et al. Dynamic study on physical and chemical indexes of pickled mustard during storage[J]. *Journal of Anhui Science and Technology University*, 2018, 32(6): 88–95.
- [13] LIMA A M S, DOS SANTOS L O, DAVID J M, et al. Mineral content in mustard leaves according to the

- cooking method[J]. Food Chemistry, 2019, 273: 172–177.
- [14] JAISWAL S K, PRAKASH R, ACHARYA R, et al. Selenium content in seed, oil and oil cake of Se hyperaccumulated *Brassica juncea*(Indian mustard) cultivated in a seleniferous region of India[J]. Food Chemistry, 2012, 134(1): 401–404.
- [15] 邓英, 宋明, 吴康云, 等. 不同叶用芥菜品种营养成分分析[J]. 中国蔬菜, 2010(2): 42–45.
DENG Y, SONG M, WU K Y, et al. Analysis of nutritive components in different leaf mustard(*Brassica juncea* (L.) Czern. et Coss.)varieties [J]. China Vegetables, 2010(2): 42–45.
- [16] 刘琳, 李珊珊, 袁仁文, 等. 芥菜主要化学成分及生物活性研究进展[J]. 北方园艺, 2018(15): 180–185.
LIU L, LI S S, YUAN R W, et al. A review of main chemical composition and biological activities of *Brassica juncea*(L.) Czern et Coss [J]. 2018(15): 180–185.
- [17] 谢丽玲, 朱炎坤. 叶芥菜中总黄酮含量测定的研究[J]. 仪器仪表与分析监测, 2000(3): 61–62.
XIE L L, ZHU Y K. Study on the determination of total flavonoids in leaf mustard[J]. Instrumentation Analysis Monitoring, 2000(3): 61–62.
- [18] 刘独臣, 李跃建, 房超, 等. 四川叶用芥菜主要营养成分分析[J]. 西南农业学报, 2014, 27(2): 763–767.
LIU D C, LI Y J, FANG C, et al. Analysis of main nutritional components in leaf mustard(*Brassica juncea* L.) from Sichuan[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2014, 27(2): 763–767.
- [19] 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.
YANG R, ZHANG W, XU X H. Changes in major components of pickle during natural fermentation[J]. Science and Technology of Food Industry, 2005, 26(2): 95–98.
- [20] 王春艳, 袁毅, 白雪梅. 铜-还原碘量法测定薏苡仁可溶性糖含量[J]. 食品工业, 2020, 41(2): 201–205.
WANG C Y, YUAN Y, BAI X M. Determination the content of soluble sugar in *Coix* seed by Shaffer-Somogyi[J]. The Food Industry, 2020, 41(2): 201–205.
- [21] ÖZCAN M M, AL JUHAIMI F, GHAFOOR K, et al. Characterization of physico-chemical and bioactive properties of oils of some important almond cultivars by cold press and soxhlet extraction[J]. Journal of Food Science and Technology, 2020, 57(3): 955–961.
- [22] AZIZ S, MITU T K. Analysis of fatty acid and determination of total protein and phytochemical content of *Cassia sophera* Linn leaf, stem, flower, and seed[J]. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 2019, 8: 3.
- [23] 陆秀军. 酸度计法测量酱油中氨基酸态氮和总酸的不确定度评定[J]. 疾病监测与控制, 2013, 7(6): 370–371.
LU, X J. Uncertainty assessment of amino acid nitrogen and total acid in soy sauce measured by pH meter[J]. Journal of Diseases Monitor & Control, 2013, 7(6): 370–371.
- [24] RADOJKOVIĆ M M, ZEKOVIĆ Z P, VIDOVIĆ S S, et al. Free radical scavenging activity and total phenolic and flavonoid contents of mulberry(*Morus spp.* L., Moraceae) extracts[J]. Hemijska Industrija, 2012, 66(4): 547–552.
- [25] 孙秀波, 慕美财, 李玫瑰, 等. 十字花科蔬菜硫代葡萄糖苷含量比较[J]. 安徽农学通报, 2007, 13(19): 64–65.
SUN X B, MU M C, LI M G, et al. Comparison of glucosinolate content in cruciferous vegetables[J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2007, 13(19): 64–65.
- [26] BHATTACHARYA A, LI Y, WADE K L, et al. Allyl isothiocyanate-rich mustard seed powder inhibits bladder cancer growth and muscle invasion[J]. Carcinogenesis, 2010, 31(12): 2105–2110.
- [27] DAVAATSEREN M, HWANG J T, PARK J H, et al. Allyl isothiocyanate ameliorates angiogenesis and inflammation in dextran sulfate sodium-induced acute colitis[J]. PLoS One, 2014, 9(7): e102975.
- [28] MINAMIYAMA Y, TAKEMURA S, YOSHIKAWA T, et al. Fermented grain products, production, properties and benefits to health[J]. Pathophysiology, 2003, 9(4): 221–227.
- [29] 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.
CHEN Y, JIANG Y L, TANG Y J, et al. Study on the change of volatile components in leaf mustard during fermentation[J]. Food Science and Technology, 2019, 44(11): 90–96.
- [30] BELL L, OLOYEDE O O, LIGNOU S, et al. Taste and flavor perceptions of glucosinolates, isothiocyanates, and related compounds[J]. Molecular Nutrition Food Research, 2018, 62(18): 1700990.
- [31] BONES A M, ROSSITER J T. The enzymic and chemically induced decomposition of glucosinolates[J]. Phytochemistry, 2006, 67(11): 1053–1067.
- [32] 郭时印, 彭宇佳, 张家诚. 芥菜籽中异硫氰酸酯提取工艺的优化[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2017, 43(2): 226–228.
GUO S Y, PENG Y J, ZHANG J C. Optimization of isothiocyanate extraction from mustard seed[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2017, 43(2): 226–228.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳正