萝卜叶酱菜加工过程中营养素的变化研究

吴海清，何新益，孙贵宝

（天津农学院食品科学与生物工程学院，天津市农副产品深加工技术工程中心，天津 300384）

摘要：为充分利用天津沙窝萝卜叶资源，按照传统酱菜工艺，将其制成萝卜叶酱菜。比较测定了不同加工阶段萝卜叶酱菜中的水分、蛋白质、酸度、叶绿素、亚硝酸盐、盐分、水溶性总糖、还原糖及微生物数量的动态变化。试验结果表明，在加工过程中，水分、蛋白质、总酸呈现先降低后升高的变化趋势。叶绿素 a、叶绿素 b、总叶绿素、水溶性总糖和还原糖呈总体下降的变化趋势。盐分呈先上升后下降再上升的趋势。亚硝酸盐在出现一个“亚硝峰”后又急速下降，成品中的亚硝酸盐含量均远远低于国家标准规定的酱腌菜亚硝酸盐小于 20 mg/kg 的要求。细菌、霉菌、酵母菌呈整体下降的趋势。该研究为萝卜叶酱菜在工业化生产中的条件控制及安全性提供了依据。

关键词：萝卜叶；酱菜；亚硝酸盐

文章篇号：1673-9078(2015)1-216-220 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.1.037

Changes in Nutrient Content of Radish Leaves during Pickling

WU Hai-qing, HE Xin-yi, SUN Gui-bao

(Tianjin Agricultural University College of food science and biotechnology, Tianjin Engineering and Technology Center of Agricultural Products Processing, Tianjin 300384, China)

Abstract: In this study, radish leaves were used to produce pickle according to the traditional pickling process for vegetables. The dynamic changes in acidity and moisture content, crude proteins, chlorophyll, nitrites, salt, total water-soluble sugar, and reducing sugar were determined at different processing stages and compared. The results showed that acidity, moisture and protein content showed an increasing trend from the initial stage of processing. The chlorophyll a, chlorophyll b, total chlorophyll, total water-soluble sugar, and reducing sugar contents showed an overall declining trend during processing. Salinity increased initially, and then decreased, followed by a subsequent increase during late-stage processing. Nitrite content decreased rapidly after attaining the “nitrite peak,” and the nitrite level in the final product was considerably lower than the national standard for pickled products, at 20 mg/kg. Microbial detection tests showed decreasing trends in the total number of bacteria, mold, and yeast during processing. This study provides a basis for optimizing the processing conditions and adherence to food safety standards in the industrial production of radish leaf pickle.

Key words: radish leaves; pickles; nitrite

酱菜，属腌制菜，是我国北方地区冬季大量腌渍加工保藏蔬菜的主要方法之一。由于加工方法简单、生产成本低、口味独特、质地清脆、能增进食欲，而且可以调节蔬菜的淡旺季供应、丰富副食品的品种，所以深受北方人民的欢迎。目前国内外研究较多集中于腌制蔬菜的成分分析及发酵机制的探讨[1~2]。Cheigh 等[3]从生物化学、微生物学、营养学角度，深入分析朝鲜泡菜的发酵机制及营养成分的变化。张雁等[4]对不同品种芥菜发酵过程中硝酸盐变化进行了较为系统的的研究。腌制菜风味形成源于乳酸菌的发酵过程，碳水化合物在乳酸菌作用下的最终代谢产物不仅有防腐作用，还有利于产品特殊风味、香味和质地的形成[1]。

萝卜的根部是最常见和普遍食用的蔬菜及加工原料，可加工成萝卜干，不同脱水方式对萝卜干萝卜特征性风味物质-异硫氰酸酯类化合物的相对含量差异较大[5]。萝卜叶往往被作为下脚料而废弃。萝卜叶俗称萝卜缨或菜菔叶，富含多种营养成分，如维生素 C 0.05%、粗纤维 0.9%、矿物元素 0.5%。Da-Hee Chung 等[6~7]研究发现萝卜叶的乙酸乙酯提取物具有抗氧化和抗癌特性，对自发性高血压小鼠的血压有调节作用，其机理在于萝卜叶的乙酸乙酯提取物能有效降低血管紧张素转换酶的活性并且增加尿钠的排出[8]。

沙窝萝卜，又称天津卫青萝卜。沙窝萝卜色翠绿，

收稿日期：2014-06-24

基金项目：天津市农业科技合作项目

作者简介：吴海清（1982-），女，硕士，实验师，主要从事食品科学及生物工程方面的工作

通讯作者：何新益（1974-），男，博士，教授，主要从事植物源农副产品研究与开发

味甘甜，脆嫩多汁，一拍即裂，被民间形容为“一摔掉八瓣”，并且耐冬贮，深得人们青睐。沙窝萝卜采收时，将萝卜叶除去，保留萝卜根部作为可食用部分。如能将萝卜叶加工腌制，开发出味道鲜美、风味独特的酱菜，对提高农副产品附加值将具有重要的意义。由于乳酸菌在新鲜蔬菜中含量较低，大约为微生物总量的0.15%~1.5%[9]，而且传统北方酱菜的生产是高盐腌制，因此北方酱菜的发酵也属自然发酵。腌制条件控制较难[10]，酱菜品质与营养成分在腌制过程中变化较大。本文充分利用了天津沙窝萝卜叶的原料资源，将其加工腌制，针对萝卜叶腌渍加工过程中水分、蛋白质、酸度、叶绿素、亚硝酸盐、盐分、水溶性总糖和还原糖含量等各种营养素的变化及微生物消长规律进行了较为全面探讨，以便为安全生产萝卜叶酱菜提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料：天津沙窝萝卜叶，购自天津红旗农贸市场。加加酱油、加加味精等辅料，购自天津红旗农贸市场。

试剂：盐酸、氢氧化钠、硝酸银、浓硫酸、丙酮、滤纸等，均为分析纯，天大科威试剂公司提供。

1.2 仪器与设备

R50 旋转蒸发器，上海申生科技有限公司；DH-101 电热恒温鼓风干燥箱，天津市中环实验电炉有限公司；UDK142 凯氏定氮仪，北京盈盛恒泰科技有限责任公司；752 紫外分光光度计，上海菁华科技仪器有限公司；LRHS-250-Ⅱ恒温培养箱，上海跃进医疗器械有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 萝卜叶酱菜制作流程

原料→挑选→切碎(2.0~3.0 cm)→清洗→沥水→腌渍Ⅰ→腌渍Ⅱ→脱盐→酱制→调味→真空包装→杀菌→冷却→成品

1.3.1.1 操作要点

①腌渍：将新鲜沙窝萝卜叶用水清洗，沥去表面水，在盐渍池内按放萝卜叶厚度为12 cm时放一层食盐的方法码放，压实，食盐的加入量为萝卜叶重量的50%。控制盐渍池温度为20 ℃。隔7 d翻转一下萝卜叶。腌渍时间总共45 d。腌渍Ⅰ和腌渍Ⅱ分别为腌制第30 d和第45 d取样进行样品分析。

②脱盐：将腌渍后的样品置于机械压榨机压榨到无明水流出，后在室温20 ℃下采用清水漂洗脱盐，脱盐时间为3 h。

③酱制：脱盐后所得的萝卜叶用机械压榨机压榨到无明水流出后浸泡于酱油陶瓷缸中进行酱制处理。酱制温度20 ℃，酱制时间2 d。

④调味：将酱制好的萝卜叶沥去表面酱油。按萝卜叶与酱油、味精、食盐、鲜姜丝和食用油质量比为100:1.5:0.75:3.5:1:1加入，充分搅拌入味均匀。

⑤包装：采用耐蒸煮袋装填样品，真空包装，每包50 g。

⑥杀菌：采用水浴杀菌，条件为85 ℃，30 min。

⑦冷却：用清水快速冷却到室温。

1.3.1.2 样品的选取

原料是新鲜的萝卜叶；腌渍Ⅰ和腌渍Ⅱ分别是腌渍第30 d和45 d的萝卜叶；脱盐、酱制分别是清水漂洗脱盐、酱油浸泡后的萝卜叶；成品则是调味之后包装杀菌的萝卜叶。

1.3.2 水分测定方法

采用直接干燥法[11]。

1.3.3 粗蛋白质测定方法

采用凯氏定氮法[1]。

1.3.4 酸度测定方法

采用酸碱滴定法[1]，以乳酸计。

1.3.5 叶绿素测定方法

采用分光光度法[12]。

1.3.6 亚硝酸盐测定方法

采用格里斯试剂比色法[1]。

1.3.7 盐分测定方法

采用硝酸银沉淀滴定法[1]，以氯化钠计。

1.3.8 水溶性总糖测定方法

采用蒽酮比色法[13]。

1.3.9 还原糖测定方法

采用3,5－二硝基水杨酸法[1]。

1.3.10 细菌总数的测定

参照见国家标准 GB /T 4789.2-2003,食品卫生微生物学检验菌落总数测定。

1.3.11 霉菌和酵母菌的测定

参照国家标准GB /T 4789.15-2003,食品卫生微生物学检验霉菌和酵母计数。

1.3.12 数据处理

理化指标除水分外最终计算结果均是以干基计，3次平行实验得平均值。

2 结果与分析

2.1 含水量的变化

萝卜叶酱菜加工过程中水分的变化如图 1 所示。由图 1 可知，萝卜叶酱菜在加工过程中原料、腌渍Ⅰ、腌渍Ⅱ、脱盐、酱制、成品的水分含量分别为（90.25±0.60）%、（70.91±0.62）%、(66.37±0.87)%、（89.96±1.15）%、(90.64±0.94）%、(90.57±0.40）%，呈现先下降后上升的趋势，其中腌渍Ⅱ萝卜叶的水分含量是最低的，为 66.37%。在腌制过程中，由于食盐渗透作用下，萝卜叶组织的水分向外渗出，导致样品含水量下降。后期脱盐过程，由于清水的脱盐作用使萝卜叶组织盐含量降低,外部水分渗入萝卜叶组织中，使萝卜叶组织含水量增加。成品萝卜叶酱菜的水分与原料中的水分相差不大，符合国家酱菜品质要求（60%~95%）。水分含量及水分活度与腌制蔬菜中微生物和酶的活动相关，与腌制蔬菜的风味品质形成有密切联系，故在蔬菜腌制加工时，需对其加以必要的控制[14]。

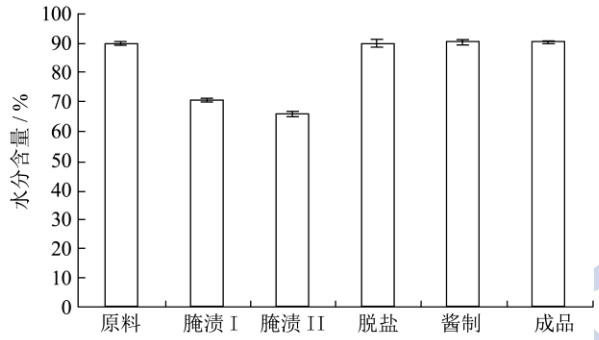


图 1 水分含量的变化

Fig.1 Changes in moisture content during processing

2.2 粗蛋白质含量的变化

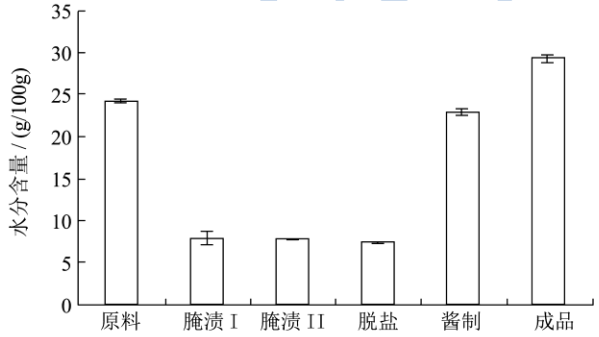


图 2 蛋白质含量的变化

Fig.2 Changes in protein content during processing

萝卜叶酱菜加工过程中粗蛋白含量的变化如图 2 所示。由图 2 可知，萝卜叶酱菜在加工过程中原料、腌渍Ⅰ、腌渍Ⅱ、脱盐、酱制、成品的蛋白质含量分别为（24.41±0.16）、（7.88±0.75）、（7.68±0.10）、（7.35±0.14）、（22.92±0.35）、（29.33±0.53） g/100g，总体是先下降后上升的趋势。腌制过程属微生物的发酵过程中，蛋白质在微生物蛋白酶和肽酶作用下，会产生一些氨基酸、肽类等小分风味物质[14]。腌制过程由于微生物的生长代谢消耗了萝卜叶的蛋白质，从而使蛋白质含量下降。酱制、调味后的样品中蛋白质含量增高，其蛋白含量主要来源于酱制和调味过程的主要原料是酱油及味精。酱油中含有蛋白质，味精属谷氨酸钠盐，成品萝卜叶酱菜中的蛋白质增高。

2.3 酸度的变化

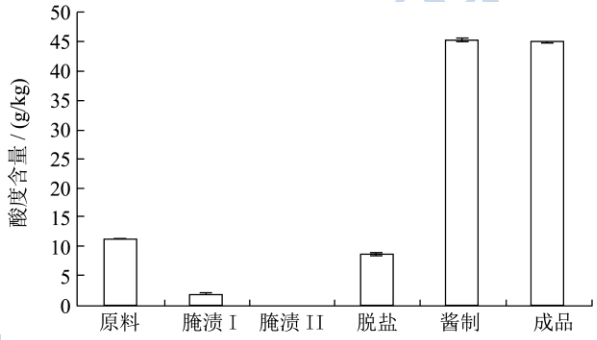


图 3 酸度含量的变化

Fig.3 Changes in total acidity during processing

萝卜叶酱菜加工过程中酸度的变化如图 3 所示。由图 3 可知，萝卜叶酱菜在加工过程中总酸是先下降后上升的变化趋势。原料的酸度为 11.28 g/kg，腌渍Ⅰ有所下降，为 1.98 g/kg，腌渍Ⅱ的酸度最小，为 0.04 g/kg，经脱盐后酸度则逐渐升高，为 8.73 g/kg，酱制和成品阶段分别为 45.24 g/kg 和 44.88 g/kg。萝卜叶酱菜与酱菜液之间存在酸性物质的扩散、渗透以及微生物发酵作用。在整个加工过程中，萝卜叶酱菜本身所带酸性物质在不断溶入酱菜液或是遭到分解，乳酸菌及其它微生物也在不断产酸，这三个作用共同导致酸度呈先下降后上升的变化趋势。下降阶段是由于微生物产酸的速度小于酱菜与酱菜液之间酸性物质的扩散和渗透作用，上升阶段则是相反作用的结果。萝卜叶酱菜加工过程形成的有机酸对大量生物体具有抑制作用，对抑制有害微生物的生长控制具有重要的意义，可充分确保酱菜的微生物环境安全[15]。

2.4 盐分含量的变化

萝卜叶酱菜加工过程中盐分含量的变化如图 4 所示。由图 4 知，萝卜叶酱菜加工过程中盐分含量是先上升后下降再上升的变化过程。原料、腌渍Ⅰ、腌渍Ⅱ、脱盐、酱制及成品中盐分含量分别为（6.16±0.54）%、（78.73±0.12）%、（76.54±0.25）%、（46.61±0.64）%、（36.00±0.42）%、（41.15±0.87）%。

萝卜叶在腌渍发酵阶段加入食盐，由于食盐的渗透和迁移作用导致萝卜叶组织中盐分含量增加；脱盐阶段由于清水漂洗，使萝卜叶组织中盐分溶出，盐分含量降低。而成品中盐分含量稍微升高是由于加工过程由于调味而添加了食品配料的缘故。

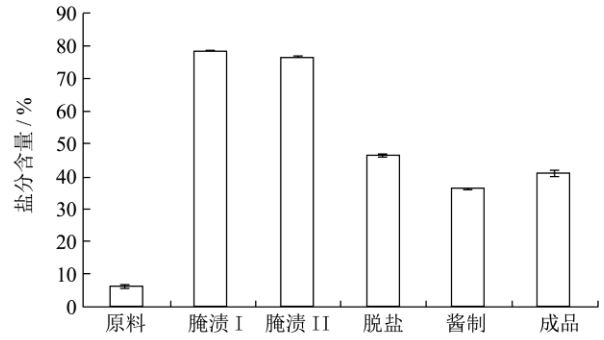


图 4 盐分含量的变化

Fig.4 Changes in salt content during processing

2.5 糖含量的变化

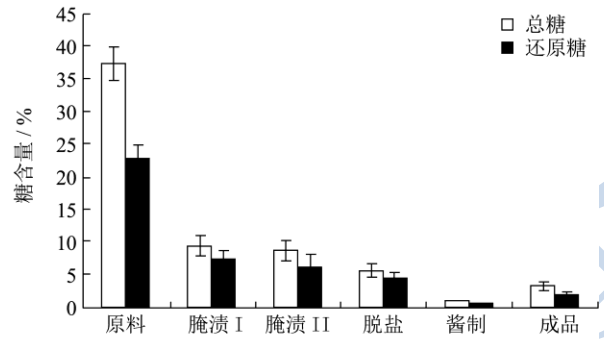


图 5 糖类物质含量的变化

Fig.5 Changes in sugar content during processing

萝卜叶酱菜加工过程中糖含量的变化如图 5 所示。由图 5 可知，加工过程中还原糖、水溶性总糖含量的变化趋势是相同的，都是呈下降趋势。腌制过程中，由于微生物的发酵作用，萝卜叶中的纤维素、淀粉等在糖酶作用下水解产生还原糖，而碳水化合物是微生物生长代谢的主要能源物质，在腌制加工过程逐步被微生物消耗和转化成乳酸等。同时由于腌制体系中还原糖的羰基和氨基酸的氨基发生的美拉德反应，导致还原糖含量的减少。

2.6 叶绿素含量的变化

萝卜叶酱菜加工过程中叶绿素含量的变化如图 6 所示。叶绿素 a 和叶绿素 b 及叶绿素总量呈现一样的变化趋势，先下降后上升再下降再上升，两度下降两度上升但总体下降的变化趋势。萝卜叶酱菜在加工过程中叶绿素含量有一定的损失，使得其色泽暗淡，外观一般，这一结果与叶绿素的稳定性有关。腌制过程实质是发酵过程，也是一个产酸的过程，酸性条件下，叶绿素分子很容易失去卟啉环中的镁成为去镁叶绿素。

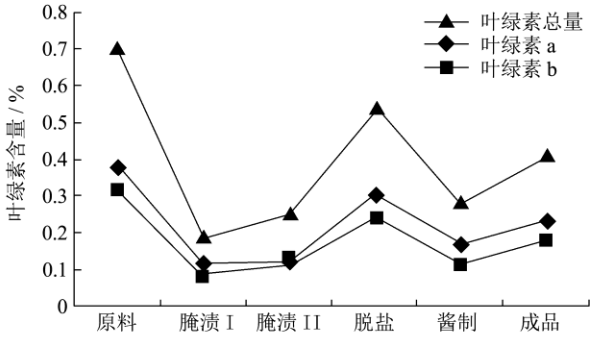


图 6 叶绿素含量的变化

Fig.6 Changes in chlorophyll content during processing

2.7 亚硝酸盐含量的变化

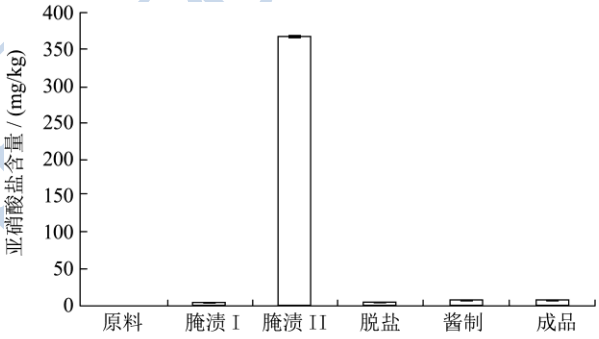


图 7 亚硝酸盐含量的变化

Fig.7 Changes in nitrite content during processing

萝卜叶酱菜加工过程中亚硝酸盐含量的变化如图 7 所示。由图 7 可知，在加工过程中，亚硝酸盐含量呈现典型的“亚硝峰”，进入发酵阶段就开始上升，到发酵后期达到一个峰值后又迅速下降。原料中亚硝酸盐含量较低，仅有 1.07 mg/kg，随着发酵进行，亚硝酸盐含量迅速升高，腌渍 II 亚硝酸盐含量达到最高，为 369.15 mg/kg，是原料的 345 倍。脱盐后，亚硝酸盐的含量又迅速下降到 2.74 mg/kg，之后又稍微升高，成品中亚硝酸盐含量仅 5.74 mg/kg，符合酱菜≤20 mg/kg 国家标准。这一实验结果表明，在未腌制好的萝卜叶酱菜中，亚硝酸盐的含量较高，因此食用未腌制好的酱菜可能产生亚硝酸盐中毒。

2.8 微生物的变化

选取原料、腌渍 I 、腌渍 II 、酱制和成品五个工序的样品，进行细菌、霉菌和酵母菌的测定，其实验结果如图 8 所示。

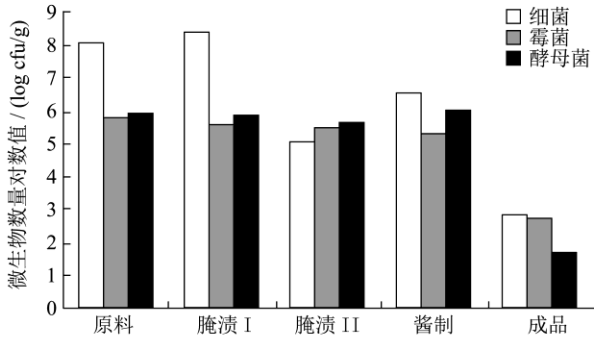


图 8 微生物数量的变化

Fig.8 Changes in the microbial levels during processing

由图 8 可知，细菌、霉菌和酵母菌三种微生物数量呈整体下降的趋势。萝卜叶原料的细菌总数高达 1.15×10^8 cfu/g；腌渍 I 阶段的萝卜叶酱菜细菌总数明显略有所上升为 2.32×10^8 cfu/g，这个时期主要以乳酸菌发酵为主导，乳酸菌正处于对数期，迅速增长；腌渍 II 时细菌总数明显降低，为 1.16×10^5 cfu/g，主要原因就是腌制过程中的盐分产生的高渗透压及发酵所产生乳酸等物质抑制部分微生物的生长。酱制阶段的萝卜叶细菌总数又有所升高，为 3.56×10^6 cfu/g。霉菌和酵母菌在整个腌制、酱制过程中波动较小，经过巴氏杀菌后的成品数量急剧减少。

3 结论

萝卜叶酱菜的加工过程受诸多因素影响，该文仅对该实验样品进行了营养素的测定和三大类微生物数量变化研究。各种营养素变化与微生物发酵的关系还需进一步的研究。试验结果发现，在萝卜叶酱菜加工过程中，水分含量、蛋白质、总酸均是先降低后升高的变化趋势，且在加工过程中会出现一个最低点；叶绿素、叶绿素 a 和 b，都是先下降后上升再下降再上升，两度下降两度上升总体下降的变化过程；亚硝酸盐进入发酵阶段迅速上升，在发酵后期出现一个“亚硝峰”后又急速下降的变化趋势，其亚硝酸盐高峰期的值远远大于我国酱菜的国家标准，所以在酱菜生产过程中，通过测定亚硝酸盐含量，避开峰值，将使酱菜的食用更为安全；盐分则呈现是先上升后下降再上升的变化趋势；水溶性总糖和还原糖都是整体下降的趋势。微生物数量呈整体下降的趋势。该研究可为今后酱菜产业化、标准化、营养化生产提供理论依据。

参考文献

[1] 徐娟娣,刘东红.雪里蕻腌菜腌制过程中主要成分的动态变化研究[J].中国食品学报, 2013,13(7):215-221
XU Juan-di, LIU Dong-hong. Dynamic change of essential components of pickled potherb mustard during fermentation [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(7): 215-221

[2] Zhao D Y, Tang J, Ding X L. Correlation between flavor compounds and sensory properties of potherb mustard [J]. Food Science and Technology International, 2007, 13(6): 423-435

[3] Cheigh H S, Park K Y. Biochemical, microbiological and nutritional aspects of kimchi (korean fermented vegetable products) [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1994, 34(2): 175-203

[4] 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 Yan, HUANG Li-hui, CHEN Yu-long, et al. Dynamic change of nitrite in different mustard cultivars during fermentation [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(9): 2152-2157

[5] 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
LIU Da-qun, HUA Ying. Detection of volatile flavor compounds in different dehydrated xiaoshan pickled radish by SPME-GC-MS and E-nose methods [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 279-284

[6] Da-Hee Chung, Sun-Hee Kim, Nahye Myung, et al. The antihypertensive effect of ethyl acetate extract of radish leaves in spontaneously hypertensive rats [J]. Nutrition Research Practice, 2012, 6(4): 308-314

[7] Moon Jeong Chang, Da-Hee Jeong, Jee-Ho Park, et al. Anti-hypertensive potential of ethyl acetate extract from radish leaves in spontaneously hypertensive rats [J]. The Journal of the Federation of American Societies for Experimental Biology, 2011, 25(3): 291-296

[8] Bo Ram Kim, Ji Ho Park, Sun-Hee Kim, et al. Antihypertensive properties of dried radish leaves powder in spontaneously hypertensive rats [J]. Journal of Nutrition and Health, 2010, 43(6): 561-569

[9] Caplice E, Fitzgerald G F. Food fermentations: role of microorganisms in food production and preservation [J]. International Journal of Food Microbiology, 1999, (50): 131-149

[10] Mugula J K, Nnko S A M, Narvhus J A, et al. Microbiological and fermentation characteristics of togwa, a Tanzanian fermented food [J]. International Journal of Food Microbiology, 2003, (8): 187-199

[11] GB 5009.3-2010食品中水分的测定[S].北京:中国标准出版社,2010
GB 5009.3-2010.Determination of Moisture in Foods [S]. Beijing: China Standards Press, 2010.

[12] 任红,罗丰,许彦,等.菜心叶绿素比较方法测定研究[J].安徽农业科学,2012,40(3):1455-1456
REN Hong, LUO Feng, XU Yan, et al. Comparison on methods of chlorophyll extraction in flowering chinese cabbage [J]. Journal of Anhui Agri. Sci. 2012, 40(3): 1455-1456

[13] 罗志刚,曾满枝,凌晨,等.3,5-二硝基水杨酸比色法测定烟草中水溶性总糖[J].中国烟草科学,2000,16(2):34-36
LUO Zhi-gang, ZENG Man-zhi,LING Chen, et al. Colorimetric determination of water-soluble total sugar in tobacco with 3,5-dinitrosalicylic acid [J]. Chinese Tobacco Science, 2000, 16(2): 34-36

[14] 李学贵.对榨菜在腌制过程中主要成分变化的探讨[J].中国酿造,2003,(3):9-12
LI Xue-gui. Discussion on the main composition change in the salting process of pickle [J]. China Brewing, 2003, (3): 9-12

[15] Ji F D, Ji B P, Li B, et al. Effect of fermentation on nitrate, nitrite and organic acid contents in traditional pickled chinese cabbage [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2009(33): 175-186

现代食品科技