

四川冬菜品相变化

姚英政^{1,2}, 董玲¹, 潘思轶², 朱宇³

(1. 四川省农业科学院农产品加工研究所, 四川成都 610066) (2. 华中农业大学食品科学与技术学院, 湖北武汉 430070) (3. 四川省农业科学院生物技术核技术研究所, 四川成都 610066)

摘要: 目前关于四川冬菜的整体研究水平较低, 没有形成较为系统的理论体系, 这是制约其工业化发展的主要因素之一。通过对四川冬菜腌制过程中的品质和外观指标进行监测, 以掌握其品相变化规律。参照国家标准方法分别对亚硝酸盐、粗蛋白和氨基酸含量进行分析, 发现腌制30个月后亚硝酸盐含量降低了97%以上, 最终仅为1~2 mg/kg干基; 粗蛋白和氨基酸含量分别降低了78%和81%, 但必需氨基酸比例由23%提高到34%。采用色差仪对冬菜不同部位颜色变化进行分析, 发现三个部位的 L^* 值和 b^* 值都呈现下降趋势, a^* 值呈现上升趋势, 且腌制后期各部位颜色基本趋于一致。采用扫描电子显微镜对微观形貌进行观察, 发现冬菜组织结构由清晰逐渐变得模糊, 由完好逐渐变为破损。综合来看, 四川冬菜腌制32个月品相趋于稳定, 继续延长腌制时间对其影响不大。

关键词: 四川冬菜; 亚硝酸盐; 氨基酸; 颜色

文章编号: 1673-9078(2016)2-205-210

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.031

Changes in Quality and Appearance of Sichuan Dongcai

YAO Ying-zheng^{1,2}, DONG Ling¹, PAN Si-yi², ZHU Yu³

(1. Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China) (2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China) (3. Biotechnology and Nuclear Technology Research Institute, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China)

Abstract: Currently, the low number of studies and the lack of a systematic theoretical system on Sichuan dongcai have become the main factors restricting its industrial development. In order to understand variation in the quality and appearance of the Sichuan dongcai, indicators of quality and appearance were monitored during the salting process. Nitrite, crude protein, and amino acid content were determined according to national standard methods. The nitrite content reduced by more than 97% to only 1~2 mg/kg dry matter; crude protein and amino acid content was reduced by 78% and 81%, respectively, whereas the proportion of the essential amino acids increased from 23% to 34%. Color changes in different portions of the Sichuan dongcai were determined by using a colorimeter. It was found that the L^* and b^* values decreased while a^* value increased in three portions of the Sichuan dongcai, respectively. Colors in different parts were similar in the post-salting period. Micro-morphology was observed by scanning electron microscopy. The structure of the sample tissue gradually blurred and was damaged. In conclusion, it was observed that the quality and appearance of the Sichuan dongcai was maintained in a stable state after 32 months of salting, and extending the salting time has little effect on it.

Key words: Sichuan dongcai; nitrite; amino acid; color

四川冬菜是具有地方性特色的传统发酵蔬菜。2009年编制完成的《四川省泡菜产业发展规划》将冬菜作为四川泡菜产业的重要组成部分, 列为重点发展对象。发展四川冬菜产业一方面有助于推动传统发酵蔬菜产业的发展进程, 另一方面也是促进广大农民增收和企业增效的重要手段之一。

收稿日期: 2015-03-19

基金项目: 四川省科技支撑计划项目(2013GZ0160)

作者简介: 姚英政(1984-), 男, 助理研究员, 博士在读, 研究方向为粮油加工

通讯作者: 朱宇(1969-), 男, 副研究员, 研究方向为农产品加工

悠久的历史、独特的风味、久经历史考验的加工技术和良好的社会声誉是四川冬菜产业发展的主要优势。近年来, 四川冬菜的生产条件发生了巨大的变化, 对其进行的科学研究也取得了一定进展。董玲等^[1]对四川南充冬菜成品中细菌群落组成及多样性分别进行了免培养和纯培养研究, 发现四川冬菜中细菌群落多样性较低, 以枝芽孢杆菌(*Virgibacillus*)、巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*)等中度嗜盐菌为主。目前四川冬菜的整体研究水平仍然较低, 缺乏系统的理论体系支撑, 不能很好的指导实际生产, 导致其发展远远滞后于泡菜、榨菜等传统发酵蔬菜。因此, 对四川

冬菜进行系统的理论研究显得尤为迫切。

四川冬菜的传统制作需要历经三四年的时间,在此腌制发酵过程中,其营养成分和外观品质等方面的变化十分明显,对其做系统的分析有助于更加深刻的认识其发酵过程,对企业改进生产工艺起到实际指导作用。本实验通过对四川冬菜中亚硝酸盐、粗蛋白和氨基酸等理化指标,以及颜色和微观形貌的变化情况进行分析研究,较为系统的揭示了四川冬菜整个腌制过程中的品相变化规律,为实现工业化生产奠定了良好的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

四川冬菜:由南充箭叶农副产品开发有限公司提供。

S433D 氨基酸自动分析仪:德国 Sykam 公司。

CR400 色差仪:日本 Konica 公司。

JSM-7500F 扫描电子显微镜:日本电子株式会社。

1.2 品质检测

1.2.1 亚硝酸盐含量测定

根据 GB 5009.33-2010 中第二法的方法测定。

1.2.2 粗蛋白含量测定

根据 GB 5009.5-2010 中第一法的方法测定。

1.2.3 氨基酸含量测定

根据 GB 5009.124-2003 的方法测定。

1.3 颜色测定

对不同腌制时期四川冬菜的颜色进行测定。每个样品选取叶片、茎内侧和茎外侧三个不同部位测定,每个部位至少重复测量三次。采用颜色空间分析法进行分析, L^* 表示亮度(黑-白), a^* 表示红-绿色度值, b^* 表示黄-蓝色度值^[2]。

1.4 微观形貌观察

完好的冬菜样品在 40 °C 下烘干 4 h 后送往四川大学进行观察。样品用碳片固定后,在离子溅射器上镀金,在扫描电子显微镜下观察,观察时加速电压设置为 5 kV^[3]。每个样品取 500 倍和 5000 倍放大倍数,重复观测 5 次。

1.5 统计与分析

文中数据采用 Microsoft Excel 2003、Origin 8.0 和

SPSS 18.0 进行处理。

2 结果与讨论

2.1 亚硝酸盐含量变化

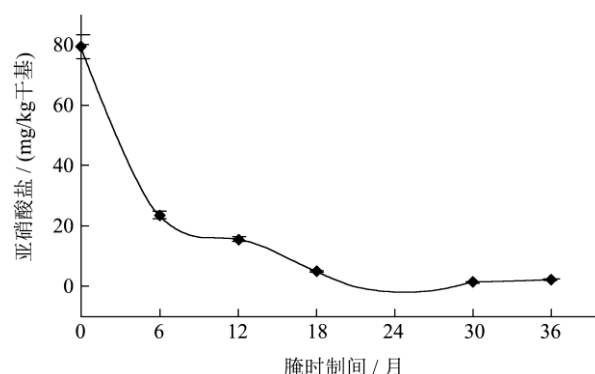


图1 四川冬菜中亚硝酸盐含量的变化

Fig.1 Nitrite content changes in Sichuan dongcai

低含量的亚硝酸盐广泛存在于腌制蔬菜中,是最为常见的有害物质之一,人体摄入过多将影响血红蛋白的形成,并产生强致癌物亚硝胺,对人体危害极大^[4],因此对亚硝酸盐的监测在腌制食品中显得尤为重要。由图 1 可知,未腌制样品中亚硝酸盐含量(以 NaNO_2 计)较高,接近 80 mg/kg 干基,但腌制 6 个月之后 70% 的亚硝酸盐被降解;腌制 12 个月时,亚硝酸盐含量低于 20 mg/kg 干基;腌制 30 个月以后,亚硝酸盐含量极低,只有 1~2 mg/kg 干基。表明腌制过程中可能存在与亚硝酸盐降解途径相关的亚硝酸盐还原酶和有机酸^[5],可以降低亚硝酸盐含量。

2.2 粗蛋白含量变化

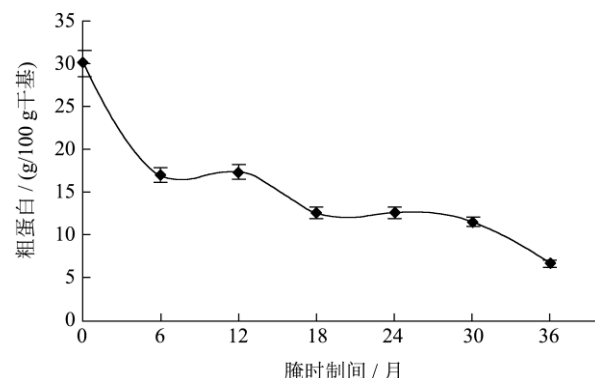


图2 四川冬菜中粗蛋白含量的变化

Fig.2 Crude protein content changes in Sichuan dongcai

由图 2 可知,未腌制冬菜中粗蛋白含量较高,达到 30 g/100 g 干基,占到干物质总量的近 1/3。随着腌制时间的不断延长,粗蛋白含量也在不断降低,到 36 个月时仅为 6.6 g/100 g 干基,相对于未腌制样品降低了 78%。这说明体系中可能存在具有活性的植物蛋白

酶或能利用蛋白质的微生物,将蛋白质分解成了多肽和氨基酸。

2.3 氨基酸含量变化

由表 1 可以看到,总氨基酸含量呈下降趋势,这可能是由微生物生长繁殖过程中的必要消耗所引起,也可能是由于 Maillard 反应和 Strecker 降解反应的发生,将游离氨基酸降解为挥发性的醛、酚、醇等芳香物质^[6]。另一方面,必需氨基酸含量也呈下降趋势。这可能是由于随着腌制时间的延长,可供微生物利用

的糖分减少,微生物合成必需氨基酸碳架所需的还原型辅酶 II 的活力减弱,导致必需氨基酸难以再生^[7]。必需氨基酸在未腌制样品中占比约 23%,但 6 个月后期占比上升到 33%~36%,且基本维持稳定,原因可能是前 6 个月内必需氨基酸的降解速率低于非必需氨基酸,而腌制 6 个月后必需氨基酸和非必需氨基酸的降解速率基本保持一致。未腌制样品中谷氨酸和脯氨酸(非必需氨基酸)含量较高(均高于必需氨基酸总量),而其在 6 个月内降解速率较快,分别减少了 48%和 89%,这直接导致了非必需氨基酸比例下降。

表 1 四川冬菜中氨基酸含量的变化 (g/100g 干基)

Table 1 Amino acid content changes in Sichuan dongcai (g/100 g dry matter)

腌制时间 (月)		0	6	18	24	30	36
天门冬氨酸	Asp	1.40±0.07	0.98±0.05	0.66±0.03	0.34±0.02	0.60±0.03	0.20±0.01
苏氨酸	Thr	0.63±0.03	0.53±0.03	0.33±0.02	0.31±0.02	0.30±0.02	0.10±0.01
丝氨酸	Ser	0.72±0.04	0.54±0.03	0.40±0.02	0.40±0.02	0.32±0.02	0.10±0.01
谷氨酸	Glu	5.00±0.25	2.59±0.13	1.60±0.08	1.57±0.08	1.60±0.08	0.76±0.04
甘氨酸	Gly	0.68±0.03	0.63±0.03	0.34±0.02	0.39±0.02	0.38±0.02	0.24±0.01
丙氨酸	Ala	1.08±0.05	1.05±0.05	0.58±0.03	0.92±0.05	0.60±0.03	0.59±0.03
半胱氨酸	Cys	0.03±0.00	0.17±0.01	0.07±0.00	0.09±0.00	0.04±0.00	0.26±0.01
缬氨酸	Val	1.08±0.05	0.73±0.04	0.47±0.02	0.48±0.02	0.42±0.02	0.30±0.02
蛋氨酸	Met	0.21±0.01	0.17±0.01	0.11±0.01	0.09±0.00	0.07±0.00	0.07±0.00
异亮氨酸	Ile	0.68±0.03	0.50±0.03	0.32±0.02	0.36±0.02	0.29±0.01	0.22±0.01
亮氨酸	Leu	1.04±0.05	0.93±0.05	0.50±0.03	0.52±0.03	0.50±0.03	0.36±0.02
酪氨酸	Tyr	0.20±0.01	0.18±0.01	0.12±0.01	0.17±0.01	0.11±0.01	0.06±0.00
苯丙氨酸	Phe	0.72±0.04	0.59±0.03	0.34±0.02	0.37±0.02	0.29±0.01	0.20±0.01
组氨酸	His	0.99±0.05	0.40±0.02	0.26±0.01	0.25±0.01	0.16±0.01	0.24±0.01
赖氨酸	Lys	0.50±0.03	0.47±0.02	0.39±0.02	0.44±0.02	0.37±0.02	0.13±0.01
精氨酸	Arg	0.99±0.05	0.39±0.02	0.23±0.01	0.09±0.00	0.25±0.01	0.11±0.01
脯氨酸	Pro	4.95±0.25	0.52±0.03	0.32±0.02	0.40±0.02	0.33±0.02	0.11±0.01
必需氨基酸	EAA	4.85	3.91	2.46	2.57	2.23	1.39
总氨基酸	TAA	20.90	11.36	7.03	7.19	6.63	4.06
EAA/TAA	%	23.22	34.43	34.97	35.72	33.61	34.20

氨基酸不仅具有营养功能,而且还是重要的呈味物质。谷氨酸和天门冬氨酸是常见的鲜味氨基酸,而亮氨酸、酪氨酸和组氨酸味道微苦^[8]。这些氨基酸可能组成不同形式的滋味相关肽,或者直接通过 Maillard 等反应产生良好的滋味^[9]。另外,氨基酸组成的变化可能对醇、酯等芳香成分产生一定影响^[10],含氮挥发性成分的产生也可能和氨基酸代谢过程有关^[11]。

2.4 颜色变化

产品的颜色能给人的第一印象产生最直接的影响,其重要性不言而喻。由图 3 可以看出,三个不同

部位的初始 L^* 值 (0 个月) 差别最大,且存在显著性差异 ($p>0.05$); 三个不同部位的初始 a^* 值 (0 个月) 差异显著, $p>0.05$; 茎内侧和叶片的初始 b^* 值 (0 个月) 差异不显著, $p<0.05$,但它们与茎外侧的初始 b^* 值 (0 个月) 差异显著, $p>0.05$ 。但不管是茎内侧、茎外侧,还是叶片,在腌制后期 (32~39 个月),它们的 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值都会各自趋于一致。其中三个部位的 L^* 值都在 20~30 之间,表示亮度较低; a^* 值都在 0 附近,表示在红-绿轴上介于红色和绿色之间;而 b^* 值都在 5~10 之间,表示在黄-蓝轴上略偏向黄色。这说明,四川冬菜在腌制过程中,虽然茎内侧、茎外侧和叶片这三个部位的初始颜色不一样,但经过长时

间腌制与发酵后，整个冬菜的颜色都较为趋于一致。颜色经历一个由明转暗、从绿变红和自黄而蓝的转变，从而使冬菜的整体颜色呈现绿色到棕色再到褐色的变化过程，这可能与叶绿素的降解过程有较大关系^[12]，也可能与长期腌制过程中的 Maillard 反应等生化过程有关。

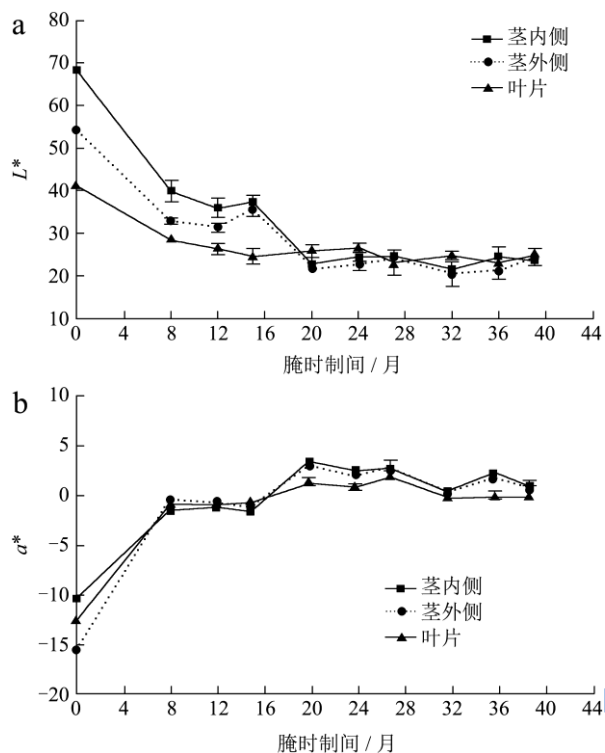


图3 四川冬菜的颜色变化

Fig.3 Color changes in Sichuan dongcai

注：a.各部位的 L*值变化，b.各部位的 a*值变化，c.各部位的 b*值变化。

为进一步分析腌制后期四川冬菜不同部位的颜色差异，对腌制 32~39 个月样品三个不同部位的 L*值、a*值和 b*值分别进行 Duncan 检验。结果发现 39 个月时三个不同部位的 L*值无显著性差异 ($p>0.05$ ，见图 3a)。另外，腌制 32~39 个月叶片的 L*值均无显著性差异 ($p>0.05$)，表示叶片的亮度在腌制 32 个月几乎没有发生变化。同样，叶片的 a*值 (见图 3b) 在腌制 32 个月也不存在显著性差异 ($p>0.05$)。32 个月和 36 个月叶片的 b*值 (见图 3c) 不存在显著性差异 ($p>0.05$)，但它们与 39 个月叶片的 b*值存在显著性差异 ($p<0.05$)。

表 2 各部位不同时间及各时间不同部位的 ΔEab^*

Table 2 ΔEab^* of different salting time on each part and different parts at each salting time^A

腌制时间	JN	JW	YP	腌制时间	JN-JW	JN-YP	JW-YP
8~0	31.35	30.17	21.86	0	16.67	27.79	14.40
12~8	3.96	1.44	3.90	8	7.39	11.35	5.16
15~12	3.60	5.83	2.01	12	4.78	10.88	8.08
20~15	18.85	19.28	2.44	15	2.56	14.97	14.69
24~20	1.77	1.52	2.22	20	1.18	5.03	5.49
27~24	1.54	2.44	3.65	24	1.62	2.96	4.18
32~27	6.00	6.35	3.27	27	0.30	1.90	1.72
36~32	4.59	3.61	1.98	32	0.99	3.94	4.79
39~36	1.86	2.99	2.38	36	3.18	2.95	2.53
				39	0.62	2.45	2.07

注：^A 大写字母表示部位：JW-茎外侧，JN-茎内侧，YP-叶片。

单从色度测定值的显著性差异来看，并不能真实反映出人们对于颜色变化的敏感度。因此，许多学者通过计算 ΔEab^* 来判断颜色的变化，一般认为当 ΔEab^* 大于 3-5 个单位时，肉眼可以识别出颜色的差别，其计算公式如下^[13]：

$$\Delta Eab^* = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

注： ΔL 、 Δa 、 Δb 分别指两个样本之间的亮度值之差、红-绿色度值之差和黄-蓝色度值之差。

各部位不同时间及各时间不同部位的 ΔEab^* 值见表 2。假设对颜色较为敏感的人在 ΔEab^* 大于 3.0 时即可以分辨出颜色的变化。从表 2 的左半部分可以看到，对于相邻两个时间的 ΔEab^* 中，茎内侧、茎外侧和叶片分别有 3、4 和 5 个值小于 3.0。而在腌制末

期(39~36),三个部位的 ΔE_{ab}^* 都小于3.0,表明一般人分辨不出36个月和39个月的颜色差别。值得注意的是,如果选取 $\Delta E_{ab}^*=5.0$ 为临界点,那么腌制8个月后,对颜色变化不太敏感的人则分辨不出相邻两个时间叶片的颜色变化。从表2的右半部分可以看到,各部位之间的 ΔE_{ab}^* 基本呈现随腌制时间延长而降低的趋势。在冬菜腌制中后期(24~39个月),对颜色变化不太敏感的人($\Delta E_{ab}^*>5.0$ 才能分辨出颜色变化)基本会认为各部位之间的颜色没有差别。即使对颜色变化较为敏感的人($\Delta E_{ab}^*>3.0$ 就能分辨出颜色变化),也会认为腌制39个月时各部位间的颜色没有差别。

2.5 微观形貌变化

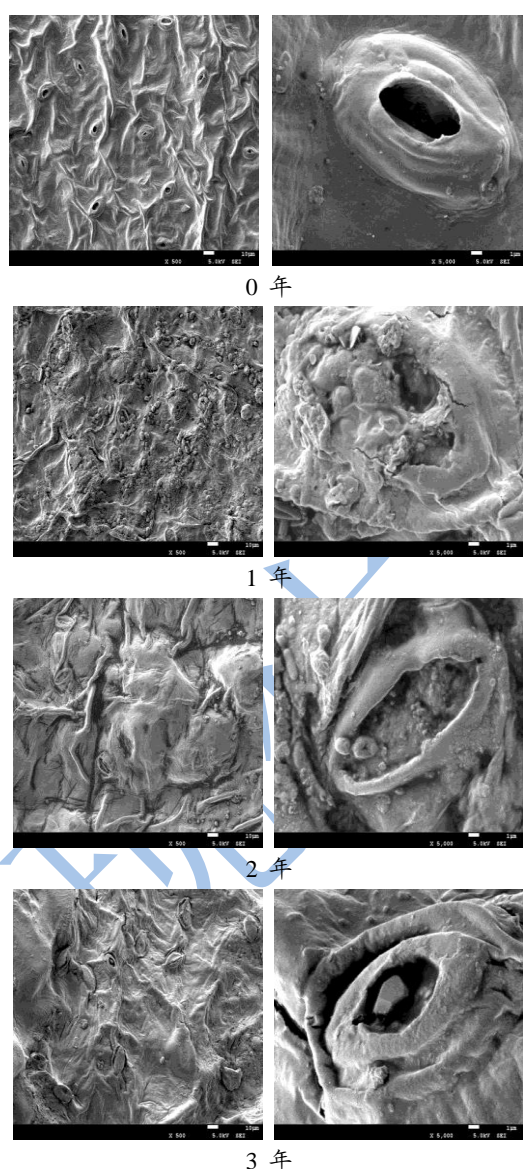


图4 四川冬菜微观形貌的变化

Fig.4 Micro-morphology changes in Sichuan dongcai

图4显示了四川冬菜腌制过程中的微观形貌变

化。左图为放大500倍的观察结果,右图为放大5000倍的观察结果。未腌制样品(0年)可以看到明显的完整气孔,组织结构也较为清晰。而腌制后的样品(1年~3年),气孔有的堵塞,有的闭合,有的已经变形、开裂,一方面是由于冬菜在揉拌过程中造成,另一方面是由于细胞组织长期处于高盐环境中,渗透压增大导致细胞脱水萎蔫,最后变形、破裂。冬菜的组织结构变化,既有利于冬菜汁液排出,又使冬菜在腌制过程中空隙变小,提供厌氧的发酵条件。

3 结论

本实验较为系统的描述了四川冬菜腌制过程中的品相变化规律,为实现工业化生产奠定了良好的理论基础。随腌制时间的延长,四川冬菜中亚硝酸盐的含量不断降低,腌制12个月以后,亚硝酸盐含量已经低于国家标准规定的20 mg/kg,腌制30个月以后,亚硝酸盐含量仅为1~2 mg/kg,相对于未腌制样品下降了97%以上,选择合适的腌制时间对控制冬菜中亚硝酸盐含量具有重要意义;粗蛋白和总氨基酸含量同时呈现下降趋势,分别降低了78%和81%,但必需氨基酸比例由23%提高到34%,改善了营养结构;整体颜色经过一个由明转暗、从绿变红和自黄而蓝的过程转变,腌制后期冬菜各部位间的颜色基本趋于一致,32个月后延长腌制时间对颜色变化影响不大;微观形貌观察结果表明,四川冬菜的组织结构由清晰逐渐变得模糊,由完好逐渐变为破损。综上所述,四川冬菜腌制32个月后品相趋于稳定,继续延长腌制时间对其影响不大。

参考文献

- [1] 董玲,蒲彪,敖晓琳,等.四川冬菜中细菌群落组成及多样性[J].微生物学报,2012,52(4):519-525
DONG Ling, PU Biao, AO Xiao-lin, et al. Bacterial biodiversity in Dongcai, a traditional pickled mustard product in Sichuan Province, China [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2012, 52(4): 519-525
- [2] CODA Rossana, RIZZELLO Carlo Giuseppe, GOBBETTI Marco. Use of sourdough fermentation and pseudo-cereals and leguminous flours for the making of a functional bread enriched of γ -aminobutyric acid (GABA) [J]. International Journal of Food Microbiology, 2010, (137): 236-245
- [3] DING Cuicui, ZHANG Min, LI Guoying. Preparation and characterization of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) blend film [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, (119): 194-201

- [4] HOU Jun-cai, JIANG Cheng-gang, LONG Zhong-chen. Nitrite level of pickled vegetables in northeast China [J]. Food Control, 2013, 29: 7-10
- [5] 纪凤娣.蔬菜发酵过程中微生物变化和亚硝酸盐形成降解规律研究[D].北京:中国农业大学, 2007
- JI Feng-di. Study on Microbe changes and law of nitrite formation and degradation during vegetable fermentation [D]. Beijing: China Agricultural University, 2007
- [6] 王延平,赵谋明,马志玲.美拉德反应产物研究进展[J].食品科学,1999,(1):15-19
- WANG Yan-ping, ZHAO Mou-ming, MA Zhi-ling. Research achievement on mailard reaction products [J]. Food Science, 1999, (1): 15-19
- [7] 吕雪娟,宁正祥,陈惠音,等.蔬菜腌制过程中的氨基酸组成变化[J].氨基酸和生物资源,1998,20 (3):28-31
- LU Xue-juan, NING Zheng-xiang, CHEN Hui-yin, et al. Changes in amino acid compositions during vegetable pickling [J]. Amino Acids & Biotic Resources, 1998, 20 (3): 28-31
- [8] 梁兰兰,黄华京,秦燕,等.游离氨基酸含量对食品风味特征的影响[J].食品科学,1996,17(3):10-12
- LIANG Lan-lan, HUANG Hua-jing, QIN Yan, et al. Effect of free amino acid content on food flavor characteristics [J]. Food Science, 1996, 17(3): 10-12
- [9] 徐琳娜,王璋,许时婴.豆瓣酱后熟过程中氨基酸和风味物质的变化[J].中国调味品,2006,(9):21-25
- XU Lin-na, WANG Zhang, XU Shi-ying. Changes of free amino acid and volatile flavor compound in the process of aging of broadbean sauce [J]. China Condiment, 2006, (9): 21-25
- [10] PROCOPIO Susanne, KRAUSE Daniel, HOFMANN Thomas, et al. Significant amino acids in aroma compound profiling during yeast fermentation analyzed by PLS regression [J]. LWT - Food Science and Technology, 2013, (51): 423-432
- [11] LIU Shan-na, HAN Ye, ZHOU Zhi-jiang. Lactic acid bacteria in traditional fermented chinese foods [J]. Food Research International, 2011, (144): 643-651
- [12] HÖRTENSTEINER Stefan. Stay-green regulates chlorophyll and chlorophyll-binding protein degradation during senescence [J]. Trends in Plant Science, 2009, 14(3): 155-162
- [13] GHIDOUICHE Souhila, REY Brigitte, MICHEL Martin, et al. A Rapid tool for the stability assessment of natural food colours [J]. Food Chemistry, 2013, 139: 978-985