

# 四川泡菜和东北酸菜在发酵过程中的物质成分变化

朱翔<sup>1</sup>,汪冬冬<sup>1</sup>,明建英<sup>1</sup>,陈功<sup>1,2</sup>,唐焱<sup>1</sup>,李恒<sup>1,2</sup>,张伟<sup>1</sup>,张其圣<sup>1,2\*</sup>

(1. 四川东坡中国泡菜产业技术研究院,四川 眉山 620036;

2. 四川省食品发酵工业研究设计院,成都 611130)

**摘要:**为研究工艺对发酵蔬菜品质的影响,以四川泡菜和东北酸菜为研究对象,分析在发酵过程中盐度、pH值、总酸、有机酸、游离氨基酸、质构及亚硝酸盐等物质成分的变化规律。结果表明,四川泡菜和东北酸菜在发酵过程中盐度都先逐渐升高后趋于稳定,pH值都逐渐下降,总酸含量均逐渐升高,发酵产生了大量乳酸和少量乙酸,但四川泡菜产酸更快;游离氨基酸均以丙氨酸、脯氨酸和丝氨酸为主,其硬度、弹性、咀嚼性均随着发酵时间延长而逐渐降低,亚硝酸盐都在第5天达到峰值,但远低于限量标准20 mg/kg。四川泡菜和东北酸菜在发酵过程中具有相似的变化规律,但含量各有差异,表明发酵蔬菜之间具有共性和个性。

**关键词:**四川泡菜;东北酸菜;物质成分;变化规律

中图分类号:TS255.54

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1000-9973.2021.04.015

文章编号:1000-9973(2021)04-0078-04

## Changes of Substance Composition of Sichuan Pickle and Northeast Pickled Cabbage During Fermentation

ZHU Xiang<sup>1</sup>, WANG Dong-dong<sup>1</sup>, MING Jian-ying<sup>1</sup>, CHEN Gong<sup>1,2</sup>, TANG Yao<sup>1</sup>,  
LI Heng<sup>1,2</sup>, ZHANG Wei<sup>1</sup>, ZHANG Qi-sheng<sup>1,2\*</sup>

(1. Sichuan Dongpo Chinese Paocai Industrial Technology Research Institute, Meishan 620036, China; 2. Sichuan Academy of Food Fermentation Industry, Chengdu 611130, China)

**Abstract:** In order to study the effect of fermentation technology on the quality of fermented vegetables, the change rules of salinity, pH value, total acid, organic acid, free amino acid, texture and nitrite and other substance composition in the fermentation process are analyzed with Sichuan pickled and northeast pickled cabbage as the research objects. The results show that the salinity of Sichuan pickle and northeast pickled cabbage increases step by step and then tends to be stable, pH decreases, the total acid content increases, a lot of lactic acid and a little lactic acid are produced, but Sichuan pickle produces acids faster; free amino acids are mainly alanine, proline and serine, the hardness, elasticity and chewiness decrease with the extension of fermentation time, and nitrite is the highest on the 5<sup>th</sup> day, but is far below the national limit standard of 20 mg/kg. Sichuan pickle and northeast pickled cabbage have the similar change rules during fermentation, however, their content is diverse, indicating that the fermented vegetables are characterized by universality and individuality.

**Key words:** Sichuan pickle; northeast pickled cabbage; substance composition; change rule

四川泡菜和东北酸菜作为我国具有代表性的传统发酵蔬菜制品,均为泡渍发酵蔬菜,利用有益微生物发酵而成,因两者口感脆嫩且营养丰富深受消费者的喜爱。蔬菜含有多种维生素和膳食纤维,且富含有益微生物,发酵过程中乳酸菌代谢产生的有机酸等物质,使得成品清爽可口、酸鲜纯正,可以解腻开胃、促消化、增食欲<sup>[1]</sup>。四川的泡菜生产区主要分布在我国西南地区,东北酸菜主要分布在我国东北区域,由于原料、温

度及区域等差异,使两种发酵蔬菜品质之间差异明显。常报道的四川泡菜以乳酸、乙酸、柠檬酸及草酸等为主<sup>[2]</sup>,而东北酸菜以乳酸、醋酸、柠檬酸、苹果酸及琥珀酸等为主<sup>[3-4]</sup>。而有关两种工艺在相同原料发酵下的物质成分变化分析鲜有报道。

本实验以市售白菜为原料,系统地探究了四川泡菜和东北酸菜在发酵过程中物质成分的变化规律,进行对比分析,为发酵蔬菜行业的加工提供了数据支撑,

收稿日期:2020-08-18

\* 通讯作者

基金项目:四川省科技计划项目(2019YFN0003)

作者简介:朱翔(1990-),男,工程师,硕士,研究方向:食品加工与安全;

张其圣(1983-),男,高级工程师,博士,研究方向:食品科学。

为企业生产提供了一定的参考价值。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

新鲜卷白菜(*Brassica pekinensis*)、盐、红小米椒、老姜、大蒜及泡菜坛(玻璃材质);均购于大润发超市(眉山店)。

硝酸银、铬酸钾、氢氧化钠、氨基酸标准液、亚铁氰化钾、硫酸锌、正己烷、亚硝酸钠标准液、硼砂、乙酸锌、盐酸萘乙二胺、对氨基苯磺酸;均购于成都市科隆化学有限公司;乳酸、乙酸、酒石酸、琥珀酸、柠檬酸、苹果酸、丙酮酸、不同氨基酸标准品;色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 实验仪器

酸度计 上海仪电科学仪器股份有限公司; HZ85-2型磁力搅拌机 北京中兴伟业仪器有限公司;紫外分光光度计 上海仪电分析仪器有限公司; TGL-20K高速台式离心机 上海安亭科学仪器厂; DK-98-II电热恒温水浴锅 天津市泰斯特仪器有限公司; FTC质构仪 TMS-Pilot、CR-10 Plus色差计 柯尼卡美能达有限公司; SHB-III循环水式多用真空泵 上海比朗仪器有限公司; KQ5200DE型数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; Xw-80A旋涡混合线 海门市其林贝尔仪器制造有限公司; LC-2030高效液相色谱仪 月旭科技股份有限公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 泡菜制作方法

四川泡菜:将切好的新鲜白菜分别装入6个泡菜坛中,加入少量红小米椒,再将切好的老姜、大蒜按照一定的比例分别装入泡菜坛中,盐浓度设为3%,倒入冷开水,淹没蔬菜,盖上盖子,水封,置于15℃恒温培养箱中发酵。

东北酸菜:将洗净的新鲜白菜定量分别装入6个玻璃瓶中,食盐浓度为3%,加入淘米水和冷开水,将白菜淹没,置于15℃的恒温培养箱中发酵。

#### 1.3.2 样品采集

四川泡菜(S)和东北酸菜(D)分别在0,1,5,10,20,30 d取样,所有处理设3个重复。

#### 1.3.3 食盐的测定

食盐的测定的参考 GB/T 12457-2008《食品中氯化钠的测定》中直接沉淀法进行测定。

#### 1.3.4 pH值与总酸含量的测定

pH值的测定参考 GB/T 10468-1989《水果和蔬菜产品 pH值的测定方法》,pH值用 PHS-3C型 pH计进行测定。可滴定酸的测定参考 GB/T 12456-2008《食品中总酸的测定》中的电位滴定法,用0.05 mol/L盐酸标准滴定溶液反滴定至pH为8.20,结果以乳酸计。

#### 1.3.5 质构的测定

全质构分析(TPA):使用75 mm圆盘探头,以放置样品的平台为位移零点,设定最大力为400 N,起始

力为0.75 N,形变量为30%,速度为60 mm/min,最后由质构特性曲线得到硬度、弹性及咀嚼性等标值。

#### 1.3.6 有机酸的测定

称取2 g样品研磨均匀于烧杯中,加热至微沸,定容至50 mL,过滤。然后取20 mL滤液转至50 mL容量瓶中,加入1.0 mL 15%亚铁氰化钾和1.0 mL 30%硫酸锌溶液,定容,摇匀,静置30 min,过滤,再取滤液经0.22 μm无机膜过滤。

分析条件:色谱柱 Carboxil H-NP 10:8%(10 μm, 7.8 mm×300 mm),流动相 A:10 mmol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,流动相 B:超纯水,柱温 65℃,流速 0.4 mL/min,B泵浓度 60%,进样量 10 μL,检测器 UV 210 nm,RID温度 35℃。

#### 1.3.7 游离氨基酸的测定

准确称取粉碎的5.00 g样品,加水5 mL,置于50℃恒温水浴锅中水浴30 min,取出后离心,取上清液待用;取100 μL氨基酸标准品或待测样品置于5 mL试管中,加入200 μL衍生试剂,涡旋混合后放置60 min,加入2 mL水和1 mL正己烷,涡旋混合后除去上层溶液,再次加入1 mL正己烷,涡旋混合,静置10 min,取下层溶液待用。

色谱柱:5 μm, 4.6 mm×250 mm,A相:0.1 mol/L醋酸钠(pH 6.50);乙腈为93:7,B相:水:乙腈为20:80,柱温:40℃,流速:1.0 mL/min,波长:254 nm,进样量:10 μL。

#### 1.3.8 亚硝酸盐含量的测定

亚硝酸盐含量依据 GB 5009.33-2016《食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》中的第二法(分光光度法)测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 发酵过程中盐度的变化

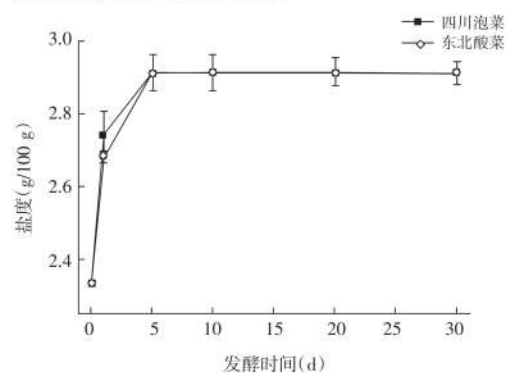


图1 四川泡菜和东北酸菜发酵过程中盐度的变化  
Fig.1 The changes in salinity of Sichuan pickle and northeast pickled cabbage during fermentation

食盐可以抑制杂菌的生长,除去原料中的生味,调节蔬菜的口感。由图1可知,四川泡菜和东北酸菜在发酵前期盐度逐渐升高,当发酵第5天时,盐度达到平衡,都为2.91 g/100 g。四川泡菜和东北酸菜的初始盐度相同,为2.33 g/100 g,相比较而言,四川泡菜的盐浸渍速度更快。四川泡菜和东北酸菜在发酵初始



期,由于盐还未完全浸入蔬菜中,没有达到平衡状态,随着发酵时间的增加,盐会完全浸入蔬菜中,使内外环境逐渐达到平衡,因此盐度含量达到平衡后,不再产生变化,该结果与肖岚等<sup>[5]</sup>的研究基本一致。

### 2.2 发酵过程中 pH 的变化

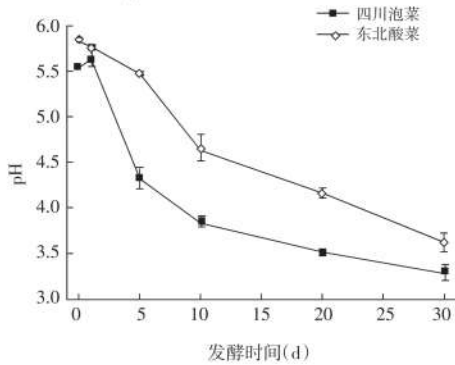


图2 四川泡菜和东北酸菜发酵过程中 pH 的变化  
Fig. 2 The changes in pH values of Sichuan pickle and northeast pickled cabbage during fermentation

pH 是发酵体系中的重要指标,会随着发酵过程中代谢物的积累而产生变化<sup>[6]</sup>。由图 2 可知,整个发酵过程中,四川泡菜和东北酸菜的 pH 值均呈现下降趋势,然后逐渐趋于较低的状态,东北酸菜的 pH 值由最初的 5.85 降至 3.62,四川泡菜的 pH 值由最初的 5.55 降至 3.30。其中,四川泡菜的 pH 值一直低于东北酸菜,且其 pH 值下降速度较快,说明四川泡菜发酵程度更剧烈。一般认为 pH < 4 则表明蔬菜发酵趋于成熟,根据发酵蔬菜相一致的趋势可知,四川泡菜成熟时间更短,到了发酵的中后期,由于酸度升高,微生物代谢受到抑制,产酸量下降,总酸趋于平衡状态,pH 值基本达到稳定。

### 2.3 发酵过程中总酸的变化

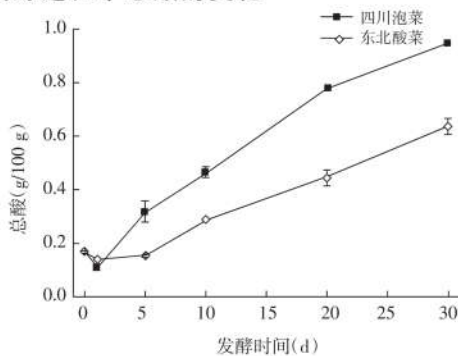


图3 四川泡菜和东北酸菜发酵过程中总酸的变化  
Fig. 3 The changes in total acids of Sichuan pickle and northeast pickled cabbage during fermentation

由图 3 可知,四川泡菜和东北酸菜的总酸含量随着发酵时间的增加均呈现上升趋势,且在发酵前 10 d,总酸缓慢增加,之后总酸迅速上升趋于平稳状态<sup>[7]</sup>。其中四川泡菜总酸由最初的 0.17 g/100 g 增加到 0.95 g/100 g,东北酸菜总酸由最初的 0.17 g/100 g 增加到 0.64 g/100 g,该结果与图 2 的结果一致。两种工艺蔬菜在发酵后期,酸度越高,会抑制微生物的代

谢活动,因此总酸含量逐渐趋于稳定<sup>[8]</sup>。

### 2.4 质构特性的变化

表1 四川泡菜和东北酸菜发酵过程中质构特性变化

Table 1 The changes in texture property of Sichuan pickle and northeast pickled cabbage during fermentation

性质	样品	时间(d)				
		0	1	10	20	30
硬度(N)	四川泡菜	48.37±1.65	33.72±0.95	35.95±0.22	28.07±1.37	28.69±1.18
	东北酸菜	54.32±0.04	33.11±1.33	34.37±0.31	32.31±0.33	31.18±1.40
弹性(mm)	四川泡菜	0.70±0.04	0.45±0.01	0.42±0.02	0.37±0.03	0.39±0.02
	东北酸菜	1.01±0.20	0.53±0.05	0.48±0.12	0.39±0.04	0.39±0.06
咀嚼性(mJ)	四川泡菜	19.58±0.11	3.05±0.10	2.93±0.11	1.81±0.68	1.65±0.34
	东北酸菜	34.55±1.97	3.74±0.82	3.19±0.41	2.47±0.05	2.19±0.92

由表 1 可知,四川泡菜和东北酸菜在发酵过程中,其硬度、弹性和咀嚼性均随着发酵时间的延长而呈现下降趋势。两种工艺蔬菜硬度下降的原因可能是乳酸菌的持续发酵使蔬菜中的果胶在酸性条件下被水解,也可能是乳酸菌代谢了果胶酶使细胞壁中的果胶水解,使其硬度均下降<sup>[9]</sup>。在整个发酵过程中,四川泡菜的硬度均低于东北酸菜,这可能是在发酵过程中四川泡菜的总酸高于东北酸菜<sup>[10]</sup>。发酵前期,东北酸菜的弹性大于四川泡菜,中期无明显差别,在第 20 天时趋于平稳。此外,四川泡菜与东北酸菜的咀嚼性在发酵过程中降低,可以看出蔬菜在发酵前期咀嚼性下降迅速,在发酵 20 d 后开始趋于平稳。

### 2.5 有机酸含量的变化

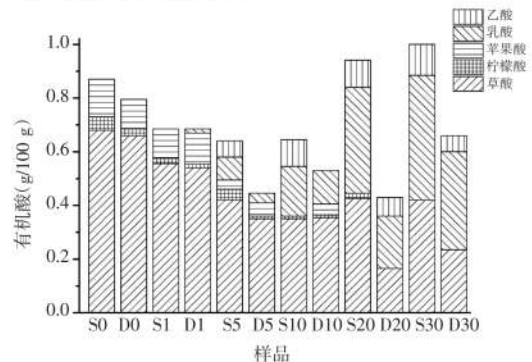


图4 四川泡菜和东北酸菜发酵过程中有机酸含量的变化

Fig. 4 The changes in organic acids of Sichuan pickle and northeast pickled cabbage during fermentation

由图 4 可知,两种工艺蔬菜均检测出了草酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸和乙酸。在第 0 天检测出草酸、柠檬酸和苹果酸,可能是蔬菜原料自身携带,随着发酵时间的增加,柠檬酸和苹果酸作为微生物生长所需的碳源,其含量都逐渐降低。四川泡菜在第 5 天检测出乳酸和乙酸,东北酸菜分别在第 0 天和第 20 天检测出乳酸和乙酸,随着发酵时间的增加,乳酸和乙酸含量都增多,



可能是因为乳酸菌代谢产生乳酸,同时也会产生部分乙酸<sup>[11]</sup>,该结果与邓维琴、苗乘源<sup>[12]</sup>的研究结果一致,且代谢产生的有机酸含量的结果与图 3 基本一致。  
2.6 游离氨基酸含量的变化

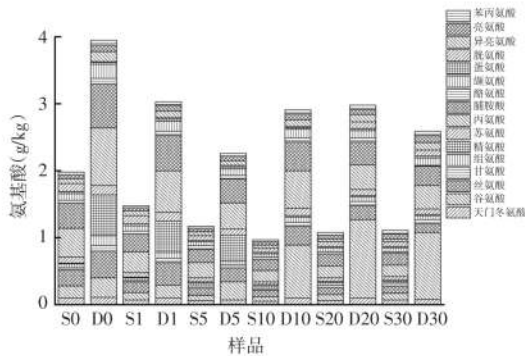


图 5 四川泡菜和东北酸菜发酵过程中游离氨基酸含量的变化  
Fig. 5 The changes in free amino acids of Sichuan pickle and northeast pickled cabbage during fermentation

四川泡菜与东北酸菜在发酵的微环境中,乳酸菌会通过蛋白水解系统分解蔬菜原料中的蛋白质,从而产生肽类和氨基酸<sup>[13-14]</sup>。由图 5 可知,两种工艺蔬菜检测出 16 种游离氨基酸,游离氨基酸都以丙氨酸、脯氨酸和丝氨酸为主。在发酵过程中,四川泡菜和东北酸菜不同氨基酸种类含量变化较大,其中四川泡菜呈甜味的氨基酸中,主要以丙氨酸、脯氨酸和丝氨酸占的数量较多,且在发酵过程中逐渐减少;呈苦味的氨基酸中,精氨酸和蛋氨酸含量较低,其他几种含量比较相近;而东北酸菜中谷氨酸随着发酵时间的进行逐渐增加,而天门冬氨酸含量较低;其呈甜味的氨基酸和四川泡菜相同,精氨酸含量较高,随着发酵时间的进行逐渐减少而达到平稳状态,其他苦味氨基酸含量相对较少。

### 2.7 亚硝酸盐的变化

发酵蔬菜中亚硝酸盐一部分来源于蔬菜原料自身,另一部分来源于发酵过程中的微生物作用。

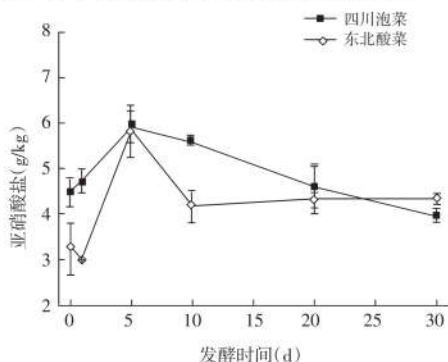


图 6 四川泡菜和东北酸菜发酵过程中亚硝酸盐的变化  
Fig. 6 The changes in nitrite of Sichuan pickle and northeast pickled cabbage during fermentation

由图 6 可知,四川泡菜与东北酸菜随着时间延长,亚硝酸盐含量均逐渐升高之后下降趋于稳定,其中四川泡菜和东北酸菜初始含量分别为 4.48 mg/kg 和 3.25 mg/kg,两种工艺蔬菜在发酵第 5 天同时出现

“亚硝峰”,分别为 5.91 mg/kg 和 5.83 mg/kg,远低于国家限量标准 20 mg/kg,该结果与徐丹萍等<sup>[15]</sup>的研究结果基本一致。蔬菜随着发酵进行,乳酸菌抑制了产硝酸盐还原酶的杂菌的生长,降解了发酵蔬菜中的亚硝酸盐,同时乳酸菌产生的乳酸、乙酸等使泡菜体系呈酸性环境,亚硝酸盐因在酸性环境中不稳定而快速降解<sup>[16]</sup>。

### 3 结论

通过研究不同工艺对发酵蔬菜品质的影响,对比分析了四川泡菜和东北酸菜在发酵过程中物质成分变化。四川泡菜和东北酸菜随着发酵进行,总酸含量均逐渐升高,pH 都逐渐下降,发酵成熟后产生大量乳酸和少量乙酸,游离氨基酸以丙氨酸、脯氨酸和丝氨酸为主,发酵成熟后不存在亚硝酸盐风险。研究发现不同工艺蔬菜在整个发酵过程中绝大部分物质成分变化规律具有相似的性质,说明不同工艺的差异对发酵蔬菜的影响较小,后期可通过调控环境因子来实现不同发酵蔬菜的品质控制。

#### 参考文献:

- [1]陈功.中国泡菜加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,2011.
- [2]邓维琴,伍亚龙,陈功,等.多代发酵泡菜母水微生物多样性及其理化指标动态研究[J].食品与发酵工业,2018,44(8):49-56.
- [3]Xiong T, Li X, Guan Q, et al. Starter culture fermentation of Chinese sauerkraut: growth, acidification and metabolic analyses[J]. Food Control, 2014, 41(2): 122-127.
- [4]马艺炎.东北酸菜发酵过程中细菌多样性及有机酸的变化规律[D].哈尔滨:东北农业大学,2019.
- [5]肖岚,唐英明,陈媛媛,等.四川家庭自制菜与餐饮洗澡泡菜在腌制过程中的品质变化[J].食品科技,2019,44(1):91-97.
- [6]段先兵,钟叶芳,杨维占.泡菜中硝酸盐和亚硝酸盐含量及 pH 值变化规律[J].中国卫生检验杂志,2019,29(4):481-486.
- [7]刘洪.自然发酵与人工接种泡菜发酵过程中品质变化规律的动态研究[D].成都:西华大学,2012.
- [8]朴泓洁,黄存辉,金清.肠膜明串珠菌发酵对四川泡菜品质的影响[J].食品科技,2018,43(8):31-35.
- [9]杜书.酸菜自然发酵过程中风味及质地变化规律研究[D].沈阳:沈阳农业大学,2013.
- [10]马艺炎,孙波,张宇,等.东北酸菜不同发酵时间有机酸变化及其对产品酸感的影响[J].食品与发酵工业,2019,45(5):45-50.
- [11]Ho V T T, Fleet G H, Zhao Jian. Unravelling the contribution of lactic acid bacteria and acetic acid bacteria to cocoa fermentation using inoculated organisms[J]. International Journal of Food Microbiology, 2018, 279: 43-56.
- [12]苗乘源.东北传统蔬菜发酵食品的微生物及品质分析[D].延吉:延边大学,2018.
- [13]Basso A L, Picariello G, Coppola R, et al. Proteolytic activity of *Lactobacillus sakei*, *Lactobacillus farciminis* and *Lactobacillus plantarum* on sarcoplasmic proteins of pork lean[J]. Journal of Food Biochemistry, 2007, 28(3): 195-212.
- [14]Lynch K M, Lucid A, Arendt E K, et al. Genomics of the *Weissella cibaria* species with an examination of its metabolic traits[J]. Microbiology, 2015, 161(4): 914-930.
- [15]徐丹萍,蒲彪,罗松明,等.泡菜自然发酵过程中品质及挥发性成分分析[J].食品工业科技,2015,36(13):288-293.
- [16]Oh C K, Oh M C, Kim S H. The depletion of sodium nitrite by lactic acid bacteria isolated from kimchi[J]. Journal of Medicinal Food, 2004, 7(1): 38-44.