

无盐酸菜在发酵和贮藏过程中品质的变化

Changes in quality of unsalted sauerkraut during fermentation and storage

陈乐乐^{1,2} 徐迪静¹ 吴隽恺¹ 王乙伊¹

CHEN Le-le^{1,2} XU Di-jing¹ WU Jun-kai¹ WANG Yi-yi¹

(1. 宁波职业技术学院化学工程学院,浙江宁波 315800;2. 宁波大学食品与药学学院,浙江宁波 315800)

(1. School of Chemical Engineering, Ningbo Polytechnic, Ningbo, Zhejiang 315800, China;

2. College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315800, China)

摘要:目的:探究无盐并接种乳酸菌发酵酸菜过程及低温贮藏过程中品质变化规律。方法:分析无盐酸菜发酵过程中的基本理化指标及贮存期间的品质变化。结果:无盐酸菜在发酵第5天达到成熟,发酵过程中,pH值、亚硝酸盐含量、还原糖含量和维生素C含量显著下降($P<0.05$),其中维生素C含量减少了88.62%,总酸和总有机酸水平显著上升($P<0.05$)。发酵成熟时,亚硝酸盐含量极低,达 (0.23 ± 0.10) mg/kg;其中有机酸主要为乳酸、草酸和醋酸,除琥珀酸外,其他有机酸如草酸、柠檬酸等发酵后均有增加,乳酸含量增加了26.5倍。 4°C 贮藏60 d,无盐酸菜的pH值、总酸含量无明显变化,亚硝酸盐含量持续降低。结论:发酵过程有效提高了无盐酸菜的酸味和鲜味,并保证了其优良的感官品质,且 4°C 下的贮藏性能良好,贮藏期为60 d。

关键词:酸菜;发酵;营养成分;风味;贮藏;品质

Abstract: Objective: This study aimed to investigate the quality changes during the fermentation of sauerkraut without salt and inoculated with lactic acid bacteria and during low-temperature storage. Methods: The basic physicochemical indexes and quality changes of sauerkraut during fermentation were analyzed. Results: The unsalted sauerkraut reached maturity at 5 d of fermentation and the pH, nitrite content, reducing sugar content and vitamin C content decreased significantly ($P<0.05$) during the fermentation process. This included a decrease in vitamin C of up to 88.62% and a significant increase in total and overall organic acid levels ($P<0.05$). At fermentation maturity, the nitrite content was extremely low at (0.23 ± 0.10) mg/kg; The organic acids were mainly lactic, oxalic and acetic acids and succinic acid. Except for succinic acid, other organic acids and other organic acids, such as oxalic and citric acids, increased after fermentation, and the lactic acid content increased by 26.5 times.

作者简介:陈乐乐(1980—),女,宁波职业技术学院讲师,在读博士。E-mail:jyfzgghwdxpj@163.com

收稿日期:2022-07-09 **改回日期:**2022-11-08

Conclusion: The fermentation process effectively improved the sour and umami taste of the sauerkraut without salt, and ensured the excellent sensory quality. The storage performance was good at 4°C , and the storage period was 60 days.

Keywords: sauerkraut; fermentation; nutrient composition; flavour; storage; quality

发酵酸菜营养成分的动态变化高度依赖于发酵过程中的微生物菌群^[1]。乳酸菌能够代谢蔬菜的化学成分,而这些微生物产生的代谢产物的组合形成了最终产品的独特风味^[2]。

发酵过程中,对腐败和致病微生物的抑制主要取决于初始微生物群的存在、环境温度、盐和酸浓度以及pH值。食盐的添加是酸菜生产中的一个关键点^[3-4],其影响了发酵过程中微生物的结构、代谢物的动态变化和产品的感官品质^[5]。高浓度的盐虽然可以抑菌防腐,但也会一定程度限制益生菌的活性和功能。Xiong等^[6]研究表明,盐在发酵初期也会对乳酸菌造成一定抑制作用。同时,高盐摄入量也会增加健康风险^[7]。Yang等^[8]研究发现,0.5%低盐条件下肠膜明串珠菌ORC2和植物乳杆菌HBUAS51041还原糖利用更加充分,有机酸显著积累,对酸菜的成熟有正面影响。He等^[9]发现低盐条件(0%~1%)有利于接种菌株LC-20的生长和酸菜pH的降低。

植物乳杆菌是发酵益生菌属中最常见的一种,在乳杆菌属中因其高度灵活的基因组而具有非常好的生态位适应能力,对发酵产品的风味和质地有显著影响,是酸菜同型发酵的优势菌群。Miriam等^[10]利用植物乳杆菌降解了橄榄苦苷,消除了其所造成的特征苦味,改善了食用橄榄的风味。嗜酸乳杆菌是发酵食品中具有高经济价值的益生菌菌株,属于同型发酵乳酸菌,可以在较强酸性条件下生长,主要用于乳制品的开发。Kwaw等^[11]发现接种植物乳杆菌、副干酪乳杆菌和嗜酸乳杆菌发酵桑葚汁

后,产品颜色更鲜艳。接种嗜酸乳杆菌和发酵乳杆菌发酵桃汁后显著增加了其超氧阴离子自由基清除活性和铁还原能力等,提高了果汁的生物活性潜力和营养价值^[12]。

目前,有关无盐发酵制品的研究较少,而在厌氧条件下利用功能菌强化发酵,使益生菌快速增殖成为优势菌^[13],通过产生有机酸所造成的低酸环境或其他代谢物来抑制有害菌的生长是可实现的^[14]。因此,研究拟采用无盐并接种乳酸菌发酵酸菜,分析其发酵过程及低温贮藏过程中的品质变化规律,旨在为酸菜工艺的改进提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

硫酸锰、硫酸镁、柠檬酸氢二钾、2,6-二氯靛酚、抗坏血酸:分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;

牛肉膏、草酸:分析纯,北京奥博星生物技术有限责任公司;

氢氧化钠:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;

有机酸标准品:天津市津科精细化工研究所;

生化培养箱:SPX-150B 型,上海佳胜实验设备有限公司;

立式压力高压灭菌锅:HVE-50 型,上海申安医疗器械厂;

数显搅拌水浴锅:HH-4 型,常州赛普实验仪器厂;

电热恒温鼓风干燥箱:HPG-9245 型,北京东联哈尔仪器制造有限公司;

电子天平:PL2002 型,梅特勒—托利多仪器有限公司;

高效液相色谱仪:1260 型,美国安捷伦公司;

电子鼻:DM6 型,日本 INSENT 公司;

电子舌:SA402B 型,日本 INSENT 公司。

1.2 方法

1.2.1 发酵工艺 250 g 白菜切丝,接种 450 μL 乳酸菌($m_{\text{植物乳杆菌}} : m_{\text{嗜酸乳杆菌}} = 2 : 1$),添加 7.5 g 玉米汁,发酵 5 d,发酵成品于 4 ℃ 保存 60 d,每 5 d 对酸菜的 pH 值、总酸含量和亚硝酸盐含量进行检测,并综合感官评价,评估无盐酸菜在常规冷藏条件下的稳定性。

1.2.2 pH 值测定 5.00 g 酸菜与等量水混合匀浆,采用 pH 计测定。

1.2.3 总酸含量测定 按 GB 12456—2021 执行。

1.2.4 亚硝酸盐含量测定 按 GB 5009.33—2016 执行。

1.2.5 还原糖含量测定 按 GB 5009.7—2016 执行。

1.2.6 维生素 C 含量测定 按 GB 5009.86—2016 执行。

1.2.7 有机酸含量测定 按 GB 5009.157—2016 执行。

1.2.8 电子鼻分析 根据文献[15]。

1.2.9 电子舌分析 根据文献[16]。

1.2.10 感官评价 选取 10 名人员按表 1 对酸菜成品进行感官评价。

表 1 无盐酸菜成品感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation criteria of sauerkraut without salt

项目	评价	分值
蔬菜	颜色自然,叶呈淡黄色,帮呈半透明白色	8~10
颜色	色泽略暗	5~8
	色泽不新鲜,呈灰黄色	0~5
包装	无胀袋、漏液现象	8~10
	袋内有少量气体空间出现	5~8
	袋内气体留存空间较大,轻微胀袋	0~5
气味	具有酸菜特有的酸香味,无异味	8~10
	过酸或酸气较弱,香气不正	5~8
	香气很弱,稍有腐臭味	0~5
汤液	汤汁较为清澈,无气泡附着	8~10
颜色	汤汁略有浑浊,呈浅乳白色	5~8
	汤汁浑浊	0~5
组织形态	质地脆嫩,无发黏、腐烂现象	8~10
	结构略软绵	5~8
	结构软绵、无韧性	0~5

1.3 数据处理

每组试验平行 3 次,采用 Excel、SPSS statistics 22.0 软件进行数据分析,采用 Origin 9.1 软件作图。

2 结果与分析

2.1 发酵过程中理化指标的变化

2.1.1 pH 值、总酸含量 由图 1 可知,发酵初始 pH 值为 6.11 ± 0.04 ,发酵第 1 天,pH 值迅速下降至 3.55 ± 0.02 ,并在发酵第 2~5 天内逐渐下降至 3.24 ± 0.01 。总酸含量随发酵时间的延长而增加,并在第 5 天达到 $(0.64 \pm 0.01) \text{ g}/100 \text{ g}$ 。该无盐酸菜表现出比传统发酵酸菜更高的酸化速度,大大缩短了生产时间。

2.1.2 亚硝酸盐含量 由图 2 可知,随着发酵的进行,乳酸菌迅速增殖,产酸迅速,硝酸盐还原菌被抑制,亚硝酸

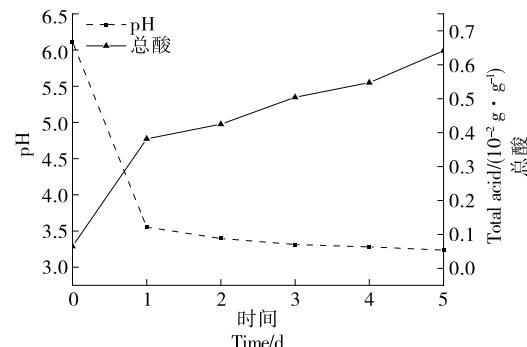


图 1 发酵过程中 pH 值、总酸含量的变化

Figure 1 Changes of pH value, total acid content during fermentation

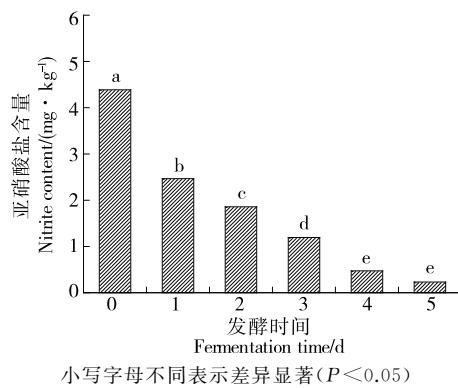
小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)

图 2 发酵过程中亚硝酸盐含量的变化

Figure 2 Changes in nitrite content during fermentation

盐被乳酸菌分解,因此,亚硝酸盐含量明显降低,最终达到(0.23 ± 0.10) mg/kg。与传统发酵酸菜相比,无盐酸菜中亚硝酸盐含量较低,在整个发酵过程中未观察到亚硝酸盐峰。这是因为混合乳酸菌在短时间内相互作用快速产生代谢产物,加快酸菜的发酵,但贮藏时间越长,代谢产物会越多,则会导致其滋味刺鼻,色泽暗黄,质地过软等现象。综上,无盐条件下应用混合乳酸菌(植物乳杆菌和嗜酸乳杆菌)发酵可以有效提高酸菜的安全性^[17]。

2.1.3 还原糖、维生素 C 含量 由图 3 可知,发酵过程中,还原糖含量显著下降($P<0.05$),新鲜白菜中还原糖含量为(5.01 ± 0.17) g/100 g,发酵第 5 天降至(0.57 ± 0.01) g/100 g,消耗率达 88.62%。发酵 0~1 d,还原糖含量下降速率显著高于发酵第 1~5 天的($P<0.05$),此过程中,pH 值下降速率最快,总酸积累速率最快,表明乳酸菌在发酵 0~1 d 时对还原糖的利用更高效,同时,酸物质的积累更迅速。随着酸水平的不断加深,营养物质逐渐被消耗,对乳酸菌的生长限制逐渐加大,因此,发酵第 1~5 天,还原糖的利用速率有所下降。

无盐酸菜发酵过程中,维生素 C 含量先急剧下降后缓慢下降,并在发酵成熟时达到(1.34 ± 0.01) mg/100 g,与 pH 值的变化趋势一致。与发酵第 0 天相比,发酵成熟时的维生素 C 含量下降了 90% 以上。维生素 C 属于烯醇化合物,在无氧和 CO₂ 的作用下形成糠醛物质,而羟基糠醛可聚合成褐色物质影响产品色泽^[19]。

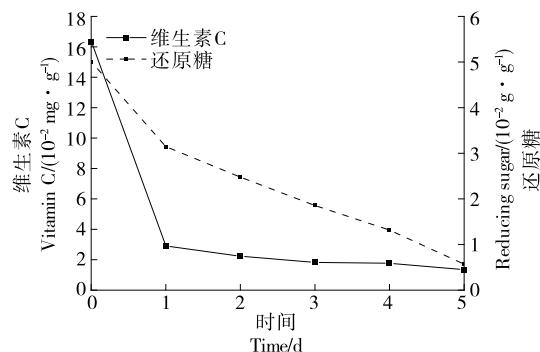


图 3 发酵过程中还原糖、维生素 C 含量的变化

Figure 3 Changes in reducing sugars and vitamin C content during fermentation

2.1.4 有机酸含量 由表 2 可知,乳酸和醋酸在发酵第 0 天未检测到,说明这两种有机酸在白菜基质中不存在,而琥珀酸、草酸和柠檬酸在白菜基质中少量存在。5 种有机酸中,乳酸和草酸是无盐酸菜发酵过程中的主要酸产物,与新鲜白菜相比,成熟无盐酸菜中的乳酸和草酸含量分别增加了 26.5,12.3 倍。随着发酵的进行,有机酸不断积累,乳酸作为酸菜发酵过程中最主要的代谢产物,在整个发酵过程中含量增加得最为显著,在第 5 天发酵成熟时达到最大值(26.523 ± 0.170) mg/mL,是其他 4 种有机酸总量的 2.4 倍。草酸、醋酸和柠檬酸在发酵 1 d 后显著增加($P<0.05$),并在后续发酵期间缓慢增加。相比之下,琥珀酸含量在发酵 1 d 后增加了 0.434 mg/mL,随后在 1~5 d 内略有降低。

2.1.5 电子鼻分析

(1) 对不同发酵时间酸菜的信号响应:由图 4 可知,4 种样品中,响应强烈的传感器为 W1W 和 W5S,表明氮氧化合物、萜烯和有机硫化物可能对样品的风味作用较大;W3C、W6S 和 W5C 的响应值最低。各样品的雷达图形状相似,表明 4 种样品的香气特征相似,但各种气体的挥发强度存在较大差异。此外,发酵 0 d 的样品响应值明显低于发酵 5 d 的,说明发酵对酸菜的风味有较大影响。

(2) 主成分分析(PCA):由图 5 可知,PC1、PC2 的贡献率分别为 99.85%,0.11%,总贡献率 >95%,表明 4 种样品的气味差异较大,因此,能够区分不同发酵时期的酸

表 2 发酵过程中有机酸含量变化[†]

Table 2 Changes in organic acids during fermentation mg/mL

有机酸种类	发酵第 0 天	发酵第 1 天	发酵第 3 天	发酵第 5 天
乳酸	—	12.510 ± 0.170^c	21.627 ± 0.144^b	26.523 ± 0.127^a
琥珀酸	0.023 ± 0.015^b	0.473 ± 0.005^a	0.463 ± 0.005^a	0.457 ± 0.005^a
柠檬酸	0.230 ± 0.303^b	0.875 ± 0.005^a	1.090 ± 0.010^a	1.133 ± 0.058^a
草酸	0.433 ± 0.021^d	3.893 ± 0.005^c	4.380 ± 0.020^b	5.330 ± 0.030^a
醋酸	—	3.733 ± 0.005^e	3.800 ± 0.020^b	4.047 ± 0.050^a

[†] —代表未检测到;小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

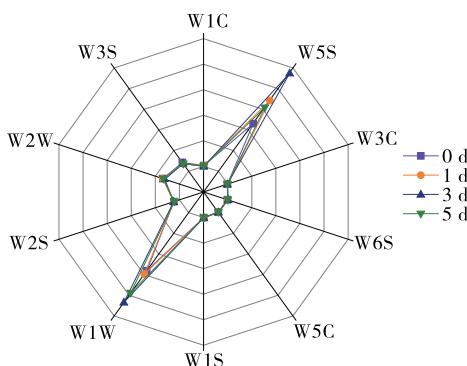


图 4 电子鼻传感器对样品的雷达图

Figure 4 Radar map of sample by electronic nose sensor

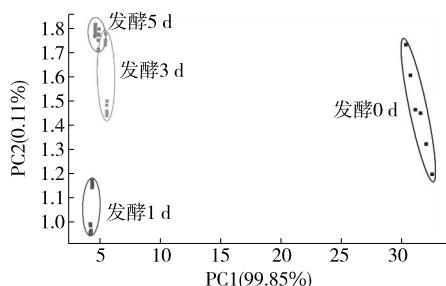


图 5 不同发酵时期样品的 PCA 分析

Figure 5 PCA analysis of samples at different fermentation stages by electronic nose

菜。另外,发酵 5 d 的样品与发酵 3 d 的样品的数据点稍有重合,其他样品数据点未有重合,说明风味化合物在发酵初期变化明显大于发酵后期,与酸含量变化趋势相一致。

(3) 线性判别分析(LDA):由图 6 可知,判别式 LD1、LD2 的贡献率分别为 92.997%, 6.732%, 总贡献率为 99.726%。虽然在区分度上没有 PCA 分析大,但是 LDA 图在一定程度上也能表现出不同样品间香气差异的远近程度。发酵 5 d 的样品与发酵 3 d 的样品相距较近,表明二者气味相近,与 PCA 分析结果一致。

2.1.6 电子舌分析 由图 7 可知,通常情况下,酸味和咸味是酸菜的重要感官指标,由于试验中未添加盐分,故咸味在两种样品中无显著差异。此外,酸味、鲜味在两种样

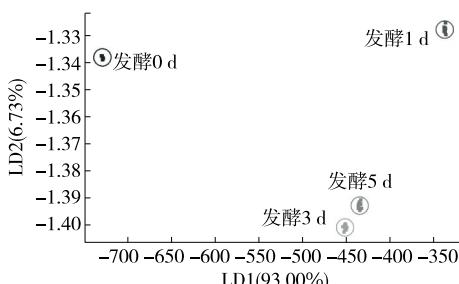


图 6 不同发酵时期样品的 LDA 分析

Figure 6 LDA analysis of samples at different fermentation stages by electronic nose

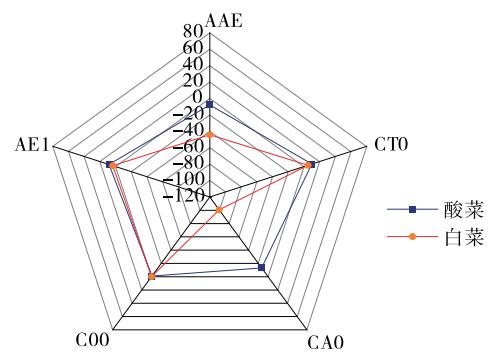


图 7 电子舌传感器对样品的雷达图

Figure 7 Electronic tongue sensor radar diagram of samples

品中差异显著($P<0.05$),且这些感官特征在酸菜中表现更强烈,表明发酵有效提高了产品的感官品质。

2.2 低温下贮藏稳定性评估

2.2.1 基本理化指标 由图 8 可知,60 d 的贮藏期内, pH 值整体无显著变化,相应的总酸含量也无明显变化。贮藏期间, pH 值为 3.23~3.25, 总酸含量为 0.60~0.64 g/100 g, 说明 4 ℃ 冷藏条件下, 酸菜中的腐败菌未能大量增殖而造成有机酸的消耗, 产品仍有效维持着较为稳定的酸性体系。

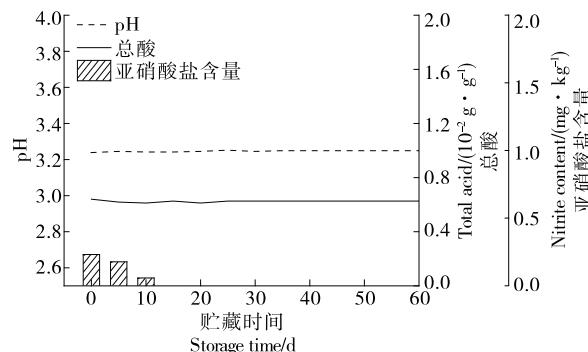


图 8 低温条件对无盐酸菜 pH 值、总酸含量和亚硝酸盐含量的影响

Figure 8 Effects of low temperature on pH value, total acid content and nitrite content of unsalted sauerkraut

贮藏期间,酸菜中亚硝酸盐含量整体降低,贮藏第 60 天,亚硝酸盐含量显著下降($P<0.05$),几乎在样品中未检出,远低于 GB 2762—2017 的最高限值(20 mg/kg)。综上,无盐酸菜在 4 ℃ 低温条件下能够较好地保留其良好的品质特性,极大地降低了传统酸菜中高盐、高亚硝酸盐对人体造成的健康风险。

2.2.2 感官评价 由图 9 可知,无盐酸菜在 4 ℃ 下的感官质量始终维持在良好的状态,感官总评分为 41.0~42.3。随着贮藏时间的延长,蔬菜颜色和气味评分稍有下降,但也始终保持着良好的色泽和独特的酸香气味。

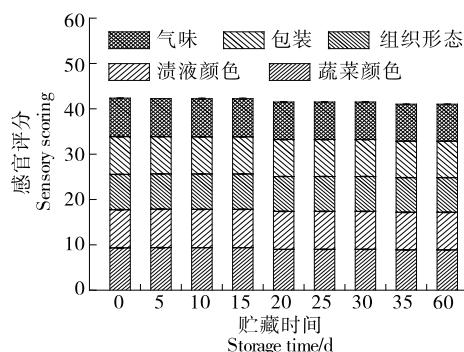


图 9 低温贮藏对无盐酸菜感官评分的影响

Figure 9 Effects of low temperature storage on sensory score of unsalted sauerkraut

3 结论

无盐酸菜在发酵第 5 天达到成熟;其 pH 值、还原糖含量、维生素 C 含量及亚硝酸盐含量均显著降低($P < 0.05$),总酸含量及总体有机酸含量显著升高($P < 0.05$);无盐酸菜的发酵程度较为彻底,残糖量较少,有机酸含量增加显著($P < 0.05$),亚硝酸盐含量极低为(0.23 ± 0.10) mg/kg,4 ℃下贮藏 60 d,无盐酸菜的 pH 值、总酸含量较为稳定,亚硝酸盐含量持续降低,说明无盐酸菜的品质特性稳定。后续可深入讨论不同菌种在发酵过程中对酸菜风味、营养及结构的影响。

参考文献

- [1] LI Q, KANG J, MA Z, et al. Microbial succession and metabolite changes during traditional serofluid dish fermentation [J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 84: 771-779.
- [2] BELL V, FERRAO J, FERNANDES T. Nutritional guidelines and fermented food frameworks[J]. Foods, 2017, 6(8): 246-248.
- [3] HEE L S, YOUNG JJ, OK J C, et al. Microbial successions and metabolite changes during fermentation of salted shrimp (Saeujeot) with different salt concentrations [J]. PLoS One, 2014, 9(2): e90115.
- [4] SEO S H, PARK S E, KIM E J, et al. A GC-MS based metabolomics approach to determine the effect of salinity on Kimchi [J]. Food Research International, 2018, 105: 492-498.
- [5] MUELLER A, ROESCH N, CHO G S, et al. Influence of iodized table salt on fermentation characteristics and bacterial diversity during sauerkraut fermentation [J]. Food Microbiology, 2018, 76: 473-480.
- [6] XIONG T, LI J, LIANG F, et al. Effects of salt concentration on Chinese sauerkraut fermentation [J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 69: 169-174.
- [7] XU H, QING T, SHEN Y, et al. RNA-seq analyses the effect of high-salt diet in hypertension[J]. Gene, 2018, 677: 245-250.
- [8] YANG X, HU W, JIANG A, et al. Effect of salt concentration on quality of Chinese northeast sauerkraut fermented by Leuconostoc mesenteroides and Lactobacillus plantarum [J]. Food Bioscience, 2019, 30: 100421.
- [9] HE J, LI F, WANG Y, et al. Fermentation characteristics and bacterial dynamics during Chinese sauerkraut fermentation by Lactobacillus curvatus LC-20 under varied salt concentrations reveal its potential in low-salt suan cai production [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2021, 132(1): 33-40.
- [10] ZAGO M, LANZA B, ROSSETTI L, et al. Selection of Lactobacillus plantarum strains to use as starters in fermented table olives: Oleuropeinase activity and phage sensitivity[J]. Food Microbiology, 2013, 34(1): 81-87.
- [11] KWAW E, MA Y, TCHABO W, et al. Effect of lactobacillus strains on phenolic profile, color attributes and antioxidant activities of lactic-acid-fermented mulberry juice[J]. Food Chem, 2018, 250: 148-154.
- [12] HASHEMI S M B, JAFARPOUR D, JOUKI M. Improving bioactive properties of peach juice using Lactobacillus strains fermentation: Antagonistic and anti-adhesion effects, anti-inflammatory and antioxidant properties, and Maillard reaction inhibition[J]. Food Chem, 2021, 365: 130501.
- [13] 孙熙洽, 崔承弼, 齐仕博, 等. 低盐泡菜中耐酸性乳酸菌的筛选、鉴定及特性研究[J]. 食品与机械, 2022, 38(1): 24-31, 37. SUN X X, CUI S P, QI S B, et al. Screening, identification and characterization of acid-tolerant lactic acid bacteria in low-salt kimchi[J]. Food & Machinery, 2022, 38(1): 24-31, 37.
- [14] STOLL D A, MÜLLER A, MEINHARDT A K, et al. Influence of salt concentration and iodized table salt on the microbiota of fermented cucumbers[J]. Food Microbiology, 2020, 92: 103552.
- [15] SALVATORE C, VINCENZO L, ERMINIA M, et al. Mass spectrometry-based electronic nose to authenticate 100% Italian durum wheat pasta and characterization of volatile compounds[J]. Food Chemistry, 2022, 383: 237-238.
- [16] 黄璟, 梁丽婷, OMEDI J, 等. 戊糖片球菌发酵猕猴桃对面包香气与烘焙特性的影响[J]. 食品与机械, 2022, 38(1): 3-14. HUANG J, LIANG L T, OMEDI J, et al. Effect of fermentation of kiwifruit with Pseudomonas aeruginosa on the aroma and baking characteristics of bread[J]. Food & Machinery, 2022, 38(1): 3-14.
- [17] 李力群, 刘强, 乔月梅, 等. 以阿魏酸为底物产香兰素微生物的筛选及发酵条件优化[J]. 食品与机械, 2022, 38(8): 44-49. LI L Q, LIU Q, QIAO Y M, et al. Screening of vanillin-producing microorganisms using ferulic acid as substrate and optimization of fermentation conditions[J]. Food & Machinery, 2022, 38(8): 44-49.
- [18] CISKA E, HONKE J, DRABINSKA N. Changes in glucosinolates and their breakdown products during the fermentation of cabbage and prolonged storage of sauerkraut: Focus on sauerkraut juice[J]. Food Chem, 2021, 365: 130498.
- [19] 李凤霞, 雷清玉, 盛红叶, 等. 工艺参数对苹果果脯护色效果的影响[J]. 食品与机械, 2020, 36(4): 207-211, 215. LI F X, LEI Q Y, SHENG H Y, et al. Influence of process parameters on the color protection effect of apple preserves[J]. Food & Machinery, 2020, 36(4): 207-211, 215.