

四川榨菜后熟转化作用机制的研究

邓 勇 北京农业大学 100083

摘 要 对四川榨菜后熟转化作用机制进行了研究。结果表明,榨菜的后熟转化主要是在原料中所含酶的催化下进行的生物化学变化。测定了后熟期中榨菜的酸分、还原糖和维生素 C 的含量变化,观察了微生物的消长规律,并首次对四川榨菜的香气成分进行了定性定量分析。榨菜在蔬菜腌制品中的分类地位应属于非发酵性半干态腌制品。

1 前 言

四川榨菜以鲜、香、嫩、脆的特点驰名中外,是世界三大著名的腌菜之一,迄今已有90多年的历史。除畅销国内市场外,还远销日本、菲律宾、东南亚及欧美等地^[1]。然而,现今的榨菜依旧沿袭传统的作坊式生产,工艺落后,卫生条件差,榨菜的质量难以保证,而且榨菜生产在很大程度上受“老天爷”的制约。因为传统的榨菜加工是采用风脱水,若遇连续阴雨天,青菜头在晾晒时就可能发霉腐烂,或达不到脱水要求,提前腌制,榨菜质量差。造成榨菜生产工艺在原始水平上徘徊不前的原因很多,其中一条很重要的原因就是缺乏对榨菜生产的理论研究。事实上,从青菜头到成为具有一定色、香、味的榨菜必须经历一个复杂的后熟转化过程,然而,对这一过程的机制,尚无人深入系统地研究过。人们只是盲目地继承传统的生产方法,年复一年的维持原始的作坊式生产,似乎不按传统方法,就不能生产出四川榨菜。

关于榨菜后熟转化的机制,虽无专门研究,但一些学者对此提出过如下不同的观点:(1)榨菜属于发酵性腌制品,榨菜的后熟转化必须依靠微生物的发酵作用^[2], (2)榨菜属非发酵性腌制品,其后熟主要依靠原料本身所含的酶的作用^[3],微生物的作用并非主要和必要,应加控制。(3)榨菜的后熟转化是原料中的酶与微生物共同作用的结果^[4~6]。此外关于榨菜的香气成

分未见报道。

本文旨在研究榨菜后熟转化的机制,丰富和发展蔬菜的腌制理论,为榨菜生产工艺的改革提供可靠的理论依据。同时,还对榨菜香气进行定性定量分析,这对于提高榨菜的香气质量,开发研制新品种以及对食品香气的研究均有重要意义。

2 材料与方法

2.1 材料

试验原料为重庆产“草腰子”青菜头。试验共设3个处理,为消除外来因素的影响,所有处理均有白块榨菜,即不添加辣椒、花椒和混合香料。

处理 I:风脱水榨菜。按传统加工工艺制作,分3道加盐腌制,坛装后熟,其工艺要求与大生产相同。

处理 II:机械脱水榨菜。将青菜头去皮清洗,切成1.5 cm×2 cm的菜条,置于鼓风干燥箱内,在60℃下脱水至干燥率约35%,按脱水后菜重的15%加盐,一道腌制,直接用日本产尼龙薄膜真空包装,封口机真空度为98.6 kPa,每袋装250 g。

处理 III:钝化酶机械脱水榨菜。青菜头经去皮清洗后,切成1.5 cm×2 cm的菜条,置于鼓风干燥箱内,在100℃下烘约40 min,取样检查过氧化物酶的活性,确证酶活性被破坏后,降温至60℃,继续脱水至干燥率为35%,其余步骤同处

理Ⅰ一样。过氧化物酶属于热稳定性酶,通常以它作为标准,判断菜体内其它酶活性的存在与否。

2.2 测定项目及方法

1. 水分:烘干法。2. 含盐量:莫尔法。3. 总酸:中和滴定法。4. 还原糖:斐林试剂法。5. 维生素C:碘量法。6. pH值:雷磁25型酸度计测定。7. 吸光度:用721型分光光度计测定。8. 蛋白氮和非蛋白氮:半微量凯氏定氮法。

$$\text{转化率}(\%) = \frac{\text{非蛋白氮}}{\text{蛋白氮} + \text{非蛋白氮}} \times 100$$

9. 蛋白酶活性:福林法。结果用每g样品在30℃、pH7.5条件下分解酪蛋白,每min所产生酪氨酸的微克数表示。10. 酪氨酸酶活性:甲基橙滴定法。结果用1g分析物质1h所氧化的酪氨酸的微克分子数表示。11. 氨基酸:日立835型氨基酸分析仪。12. 香气成分:委托四川省日用化学工业研究所分析。13. 微生物:按常规方法测定。

3 结果与分析

3.1 蛋白质的水解与鲜味的形成

加工榨菜的原料系一种茎用芥菜,俗称青菜头。经测定新鲜青菜头含水量为93.26%,处理Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的含水量分别为71.14%、71.87%和73.26%,含盐量则分别为13.87%、14.04%和13.96%。新鲜青菜头和经过5个月后熟的榨菜的氨基酸含量,如表1所示。

从表1可知,青菜头本身含一定量的游离氨基酸,总量为553.75 mg/100 g。如果没有其它的氨基酸来源,以青菜头和各处理的干物质含量为基准(不包括加入的食盐)进行计算,处理Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的氨基酸总量应分别为1231.56 mg/100 g、1157.62 mg/100 g和1049.99 mg/100 g。处理Ⅲ实测的氨基酸总量与计算值基本一致,这说明处理Ⅲ中蛋白酶活性已被钝化,即使有微生物的存在(表6),蛋白质仍未水解成氨基酸。这证明了蛋白质的转化是依靠原料中所含酶的作用。与此相反,处理Ⅰ、Ⅱ的氨基酸总量则大大高于其相应的计算值,并且极显著地高

于处理Ⅲ,这直接证明了榨菜中氨基酸的增加,是蛋白质在原料中所含蛋白酶的作用下发生水解结果。经测定,处理Ⅰ和处理Ⅱ蛋白酶活性分别为15.8476和12.2842。后熟时间对转化率的影响,如表2所示。

表1 青菜头及各处理氨基酸含量

氨基酸种类	游离氨基酸(mg/100 g)				水解氨基酸处理 1 g/100g
	青菜头	处理Ⅰ	处理Ⅱ	处理Ⅲ	
天冬	50.25	223.17	213.50	64.55	0.26
苏	151.48	76.45	72.48	61.52	0.06
丝	38.25	80.69	81.52	68.68	0.05
谷	105.99	629.77	571.06	177.18	0.95
甘	6.65	33.40	32.45	33.23	0.06
丙	28.17	71.15	70.39	128.29	0.21
胱	6.99	32.68	33.61	20.62	0.03
缬	17.88	84.19	82.72	70.35	0.10
蛋	1.67	18.52	16.38	91.13	0.12
异亮	9.28	46.85	41.29	40.50	0.15
亮	5.74	63.71	59.17	67.89	0.03
酪	8.87	41.56	40.26	39.47	0.09
苯丙	7.16	42.30	42.35	49.59	0.10
赖	14.35	61.78	63.14	75.75	0.10
组	8.87	21.36	16.52	15.12	0.10
精	24.51	56.41	50.96	65.76	
羟脯	7.45	23.36	17.53	11.8	0.19
脯	60.28	294.78	284.83	32.26	0.16
总量	553.75	1902.1	1789.9	1041.6	2.76

榨菜中的蛋白质的转化率随后熟期的延长而增加,处理Ⅰ的增加速度高于处理Ⅱ,这是因为处理Ⅰ具有较高的蛋白酶活性,因而蛋白质的水解也较快。蛋白质的水解在大约4个月后基本完成。

从表1可知,榨菜含有大量的氨基酸,其中谷氨酸和天门冬氨酸与菜中的食盐作用形成的钠盐,具有较强的鲜味。谷氨酸钠即人们所熟知的味精,天门冬氨酸钠则是植物性鲜味食物中

的主要鲜味物质。榨菜中这两种氨基酸之和约占氨基酸总量的40%，这是构成榨菜鲜味的物质基础。0.1%的谷氨酸钠水溶液，就有明显的鲜味感觉^[4]，而榨菜的谷氨酸含量一般为0.6%左右，如换算成谷氨酸钠则所占百分率肯定还要大于0.6%，榨菜的鲜味之浓，原因即在此。至于榨菜的回味返甜，除糖类物质的甜味外，常见氨基酸中有7种(甘、丙、丝、苏、脯、羟脯、谷氨酸)都有甜味^[7]。氨基酸还参与榨菜的色泽和香气的形成。

表2 榨菜在后熟过程中含氮物质的变化

(g/100 g 干基)

后熟期 (d)	蛋白氮(%)		非蛋白氮(%)		转化率(%)	
	处理 I	处理 II	处理 I	处理 II	处理 I	处理 II
0	1.86	1.79	1.88	1.87	50.3	51.1
30	1.49	1.58	2.20	2.03	59.6	56.2
60	1.15	1.30	2.49	2.26	68.4	63.5
90	0.96	1.05	2.67	2.47	73.6	70.2
120	0.92	0.93	2.70	2.58	74.6	73.5

3.2 芥子苷的水解与“生味”的消失和香气的形成

青菜头因含有芥子苷而带有刺鼻性的苦辣味称“生味”。芥子苷经酶解后生成有香气的芥子油而苦味消失^[5]。经过半年的后熟转化后，处理 I 和处理 II “生味”消失，具有榨菜所特有的浓郁的清香，而处理 III “生味”尚存，几乎无榨菜清香。芥子苷属于硫葡萄糖苷，凡是含有硫葡萄糖苷的植物中总伴生有硫葡萄糖苷酶，通常二者是分离的，当植物组织破坏时，在合适的反应条件下，硫葡萄糖苷发生酶解产生各种异硫氰酸酯、腈和单质硫等。由于处理 III 的芥子苷酶已被钝化，故芥子苷不能水解生成有香气的芥子油，“生味”很重。

榨菜的香气成分颇为复杂，有近百种之多。现对占总量90%以上的41种香气成分进行了定性定量分析，结果见表3。

表3 四川榨菜香气成分类型及各成分含量

香气成分类型	香气成分	含量(%)	
		A	B
异硫氰酸酯类 腈类	烯丙基异硫氰酸酯	8.31	23.19
	2-苯乙基异硫氰酸酯	2.45	5.01
	3-丁烯腈	1.22	6.05
	苯乙腈	0.10	0.97
二甲基三硫	3-苯基丙腈	0.32	2.35
	二甲基三硫	4.14	15.62
酯类	月桂酸甲酯	0.07	0.08
	十三烷酸甲酯	0.22	0.08
	2-甲基-十三烷酸甲酯	0.32	—
	2,4,6-三甲基-十-烷酸甲酯	0.11	0.08
	棕榈酸甲酯	1.04	3.53
	14,17-十八碳二烯酸甲酯	4.76	9.48
	8,9(1,3-壬二烯氧基)-壬烯酸甲酯	12.45	4.51
	乙酸乙酯	2.18	3.79
	辛酸乙酯	0.46	0.17
	棕榈酸乙酯	2.70	1.41
	硬脂酸乙酯	0.72	—
	邻苯二甲酸二丁酯	0.12	0.53
萜类	柠檬烯	1.67	0.70
	芳樟醇	0.89	0.16
	β-甜没药烯	0.06	0.07
	花侧柏烯	0.59	0.14
	γ-榄香烯	0.53	—
醇醛及其它含氧化合物	1-戊烯-3-醇	0.92	0.38
	1-己烯-3-醇	0.33	3.26
	苯甲醇	0.15	0.58
	苯乙醇	0.14	0.40
	1-十六烷醇	0.14	0.08
	2-甲基-2-戊烯醛	0.17	0.96
	苯甲醛	0.57	0.34
	苯乙醛	0.11	0.08
	1,1-二乙氧基乙烷	0.64	2.89
	1-烯丙基-4-甲氧基苯	2.85	0.24
	1-甲氧基-4(1-丙烯)-苯	3.45	0.08
杂环类	邻-烯丙基苯酚	2.65	0.07
	糖醛	0.14	1.25
	7-甲氧基苯并咪唑	28.74	0.10
	4-苯基异噻唑	1.23	—
其它	2,4-二苯基吡咯	1.01	—
	1,3-二乙基苯	0.62	1.05
	2,5-二甲基十三烷	1.24	1.61

A 样为重庆木洞榨菜厂按传统工艺加工的成品榨菜, B 样为本试验的处理Ⅱ。A 样因加入辣椒、花椒及混合香料, 所以挥发油得率较 B 样高。经鉴定证实四川榨菜特征香气是由异硫氰酸酯类、腈类和二甲基三硫这一组特征香气成分所形成, 而酯类、杂环类及其它含氧化合物对香气也有一定作用, 从而形成独特的香气。而特征香气成分均系芥子苷在芥子苷酶作用下的水解产物。B 样中的异硫氰酸酯、腈类和二甲基三硫都显著高于 A 样, 这是因为 A 样在入坛前的腌制过程中, 多次翻池和密闭不严, 造成了香气的挥发损失。有些香气成分如糖醛, 因其阈值很高($T=2 \times 10^{-6}$), 尽管有一定的含量, 但香气也很微弱, 对榨菜香气的作用甚微。

3.3 榨菜在后熟过程中的颜色变化

后熟时间对榨菜颜色的影响, 如表4所示。榨菜的颜色随后熟期的增加而逐渐加深。感官评定结果与吸光度测定的结果完全一致。各处理间颜色变化的速度是不同的。处理Ⅰ较处理Ⅱ的颜色略深, 变色速度稍快。经测定, 处理Ⅰ

表4 不同后熟时间榨菜的吸光度
(波长380 nm)

后熟时间(d)	15	52	86	132
处理Ⅰ	0.305	0.365	0.435	0.485
处理Ⅱ	0.275	0.295	0.335	0.384
处理Ⅲ	0.263	0.269	0.281	0.299

和处理Ⅱ酪氨酸酶的活性分别为0.3015和0.2147。显然, 处理Ⅱ因在60℃下脱水处理, 导致酶的部分失活。榨菜的酶褐变主要是在游离氧的存在下, 酪氨酸酶作用于酪氨酸, 经过二羟基苯丙氨酸形成黑色素。处理Ⅲ由于酶活性已被完全破坏, 其颜色的加深仅取决于非酶褐变, 因此褐变程度较处理Ⅰ、Ⅱ为低。榨菜中的非酶褐变主要是还原糖与氨基酸或蛋白质发生美拉德反应而形成褐色的类黑色素, 这一反应在高温下迅速, 常温下则较缓慢。

3.4 榨菜在后熟期中酸、还原糖和维生素C的变化

后熟时间对榨菜总酸、pH 值和还原糖的影响, 如表5所示。

表5 后熟时间对榨菜总酸、pH 值和还原糖的影响

后熟期 (d)	总酸(%)		pH 值		还原糖(%)	
	处理Ⅰ	处理Ⅱ	处理Ⅰ	处理Ⅱ	处理Ⅰ	处理Ⅱ
6	0.38	0.32	5.21	5.27	3.51	3.46
36	0.41	0.36	5.17	5.21	3.32	3.30
68	0.49	0.46	5.14	5.18	3.20	3.22
100	0.61	0.55	4.97	5.11	3.12	3.15
132	0.69	0.61	4.80	4.98	3.01	3.06

榨菜在后熟转化过程中, 总酸逐渐增加, pH 值则相应下降。这是乳酸菌、醋酸菌和其它一些产酸微生物共同作用的结果。此外, 对于风脱水榨菜(处理Ⅰ), 在腌制初期, 由于菜体还有微弱的无氧呼吸作用, 也可能产生一些有机酸, 故处理Ⅰ的总酸较处理Ⅱ高。随榨菜后熟转化作用的进行, 还原糖则逐渐减少, 其中一部分还原糖被微生物的生长繁殖所消耗, 一部分则因与氨基酸发生美拉德反应而转变。原料中的维生素C的含量为17.5 mg/100 g, 经半年后熟后, 处理Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的维生素C的含量分别降低至2.5、1.9和1.3 mg/100 g。

3.5 榨菜后熟过程中微生物的消长

后熟过程中榨菜中的微生物总数变化情况, 如表6所示。

表6 不同后熟时间榨菜的微生物总数(千个/g)

后熟时间 (d)	4	31	85	133
处理Ⅰ	63.3	119.9	163.1	158.2
处理Ⅱ	55.15	97.7	141.1	137.7
处理Ⅲ	34.89	73.2	113.3	113.8

在后熟初期, 榨菜的微生物总数随后熟期的延长而增加, 大约3个月后达到增长高峰, 持续1月左右, 又呈现出下降的趋势。对微生物的鉴定发现, 细菌类中以乳酸杆菌, 霉菌中以青霉, 酵母类中以假丝酵母、酱油酵母和白地霉等

为代表。

4 讨论

试验结果表明,榨菜的后熟转化,无论是蛋白质的水解、芥子苷的水解,还是酪氨酸的氧化,都是在青菜头本身所含酶的作用下进行的。应该指出的是在榨菜的加工和后熟转化的全过程都是在有菌条件下进行的,微生物或多或少同后熟转化作用有一定的联系;轻微的乳酸发酵、醋酸发酵和酒精发酵是大生产中时常发生的,其发酵产物本身或与其它物质再发生化学反应后形成的产物如乳酸、酒精、酯类等,对榨菜的鲜味和香气的形成都有一定作用,只不过这些作用太小,并非榨菜后熟转化的主导过程。因此,榨菜在蔬菜腌制品中的分类地位,应属于非发酵性半干态腌制品。据此,笔者认为改革传统的榨菜生产工艺不仅是必要的,而且是可能的。例如,为了摆脱大自然的束缚,改风脱水为机械脱水,在机械脱水时,必须保证青菜头的酶活性不致被热力破坏,就可以生产出质优的榨菜,否则榨菜不能实现后熟转化。根据榨菜后熟的酶作用机制,榨菜生产中的卫生问题可以同改革旧的工艺一并解决。例如,用一道加盐腌制代替多道腌制,腌后的半成品,直接装入不同规格的塑料桶或塑料袋内,进行后熟转化,从而彻底解决目前生产中所用的粗笨大瓦坛包装,在工艺上管理上化繁为简,省去不必要的工序,更

易于实现机械化、现代化的生产。

5 结论

5.1 四川榨菜的后熟转化,是在青菜头本身所含酶的作用下进行的一系列生物化学变化。榨菜在蔬菜腌制品中的分类地位属于非发酵性半干态腌制品。

5.2 四川榨菜的香气成分有近百种之多,它的特征香气是由异硫氰酸酯类、腈类和二甲基三硫这一组特征香气成分所组成。

5.3 根据榨菜的后熟转化机制,改革传统的榨菜生产工艺,在理论上是可能的和可靠的,技术上有待做进一步的研究。

参考文献

- 1 李友霖. 四川榨菜加工工艺及其包装改革的研究. 食品科学, 1982, (12): 3~12.
- 2 阮祥林. 涪陵榨菜腌制机理与味感. 调味副食品科技, 1983, (2): 7~10.
- 3 孙义章. 榨菜风味形成的生物学基础——与阮祥林同志商榷. 调味副食品科技, 1983, (5): 6~8.
- 4 李友霖. 再论四川榨菜加工工艺及其包装的改革. 重庆轻工, 1983(2): 1~6.
- 5 檀耀辉. 酱腌菜的发酵机制及其营养价值. 食品科学, 1982, (11): 1~4.
- 6 夏蔚金. 涪陵榨菜. 中国酿造, 1983, (4): 33~35.
- 7 天津轻工业学院, 无锡轻工业学院. 食品生物化学. 北京: 轻工业出版社, 1981.

不出家门吃炸鸡 敢与洋味比高低

最近,北京市食品研究所隆重推出最新西式口味“炸鸡粉”,该产品经科学配方精制而成,是集西式特点的高级调味品,能适用各种禽类、肉及鱼虾的煎炸。

使用方法:鸡肉洗净,切成大小相等的块状,控出水分,打进一个鸡蛋揉匀,撒上该粉,拌匀,静置30~60分钟,入油锅炸至金黄即可。每100克“炸鸡粉”可炸鸡1250克~1500克。

该产品是以天然香辛料添加烹调粉配制而成,保质期8个月。产品物美价廉,使用方便,独家生产。谨防假冒,欢迎品尝。

地址:北京市东城区东总布胡同弘通巷3号,北京市食品研究所

联系人:张立德

电话:55. 1652, 512. 2464

邮编:100005