

榨菜低盐腌制卤汁生产营养调味汁的工艺优化

雷兰兰, 吴祖芳*, 翁佩芳

(宁波大学海洋学院, 应用海洋生物技术教育部重点实验室, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为了解决榨菜腌制产生的含盐废水对环境的污染, 采用低盐腌制榨菜新工艺, 并将其中的卤汁通过膜分离、真空浓缩及巴氏杀菌等工艺优化过程, 将榨菜废水卤汁制成了一种新型的营养调味汁。结果表明: 优化的处理条件为采用 0.22 μm 超滤膜进行膜分离, 真空浓缩条件为 65 $^{\circ}\text{C}$ /0.090 MPa, 水浴杀菌条件 90 $^{\circ}\text{C}$ /10 min; 最后制成一种榨菜低盐腌制营养调味汁产品, 其体态澄清、鲜亮, 咸甜适口, 滋味醇厚, 具有浓郁的榨菜香味及少许的酱香味, 是凉拌菜、面条等的良好调味品。

关键词: 榨菜; 低盐; 卤汁; 超滤; 真空浓缩; 调味汁

Process Optimization for Production of Nutritional Seasoning Juice from Leftover Pickle Juice from Making Low Salt Pickled Mustard Tuber

LEI Lan-lan, WU Zu-fang*, WENG Pei-fang

(Key Laboratory of Applied Marine Biotechnology, Ministry of Education, School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In order to avoid the problem of environmental pollution caused by the salty wastewater left over from the production of pickled mustard tuber, a novel nutritional seasoning juice was developed based on its membrane separation, vacuum concentration and pasteurization. The results showed that the optimum operating conditions were determined as follows: ultrafiltration separation using a 0.22 μm membrane, vacuum concentration at 65 $^{\circ}\text{C}$ and 0.090 MPa and water-bath sterilization at 90 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min. The nutritional seasoning juice obtained was clear and bright in color and had a strong aroma of pickled mustard tuber with a light sauce fragrance and a good sweet/salty balance of flavor, thus providing an excellent seasoning for cold dishes and noodles.

Key words: pickle; low-salt; marinades; ultrafiltration; vacuum concentration; sauce

中图分类号: TS255.54

文献标识码: B

文章编号: 1002-6630(2012)04-0287-05

榨菜为以茎用芥菜为原料, 经轻微乳酸发酵腌制而成, 是中国特有的腌制蔬菜之一, 并与欧洲酸菜、日本酱菜并称为世界三大名腌菜。目前的榨菜加工方式仍以传统工艺为主, 而传统的高盐腌制不但用盐量高, 还会在腌制及后续脱盐过程中造成成品的营养成分大量流失, 同时产生的高盐废水会造成严重的环境污染^[1]; 若在低盐条件下腌制, 可利用乳酸菌发酵, 进一步改善榨菜制品的营养价值、安全性和品质, 同时可节约生产成本, 而这也符合当今世界上蔬菜腌制向低盐多酸方向发展的潮流。

榨菜本身就含有丰富的营养物质, 在长时间的盐水浸渍过程中, 鲜菜头中的可溶性营养物质逐渐溶于卤汁

中, 因此卤汁中含有丰富的营养物质, 如碳水化合物、维生素、可溶性固形物等^[2]。而在低盐腌制下, 乳酸菌生长较快, 数量上也占据了绝对优势, 乳酸菌在生长代谢过程中产生的各种代谢产物, 如各种有机酸、细菌素等, 很多也都留在了卤汁中。因此, 榨菜卤汁含有丰富的营养物质, 以前的榨菜加工者, 都是将其直接当做污水排放, 导致严重的环境污染。陈秀琴等^[3]对余姚北部在榨菜加工期的水质进行监测, 发现在榨菜卤汁排放到河里以后, 高锰酸钾指数和 BOD_{520} 急剧上升, 平均增长率为 128% 和 134%, Cl^{-} 平均增长率为 54%, 属于有机污染类型, 并提出了污水处理塘和引水冲污工程的措施。周健等^[4]则研究了 ASBBR(厌氧序批式生物

收稿日期: 2011-01-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31071582); 浙江省钱江人才计划项目(2009R10033);

宁波市重点攻关科技项目(2010C10017); 宁波市农业择优委托项目(2010C10017)

作者简介: 雷兰兰(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术。E-mail: leilanzan1986@126.com

* 通信作者: 吴祖芳(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品生物技术。E-mail: wuzufang06@yahoo.com.cn

膜)反应器来对榨菜卤汁进行处理。这些方法在一定程度上缓解了榨菜卤汁对环境的污染,但是会增加榨菜加工的成本。如将营养丰富的榨菜卤汁制作成风味独特的营养调味汁,不但可以降低环境污染,还能给榨菜加工者带来额外的收益,具有显著的社会效益和经济效益。本实验将榨菜在低盐条件下腌制,榨菜腌制成熟后,收集卤水,通过中空纤维超滤、真空浓缩、巴氏杀菌等工艺,将其加工制作成风味独特的营养调味汁,并确定最佳工艺技术。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

青菜头 浙江余姚国泰榨菜加工厂; PCA 培养基、MRS 培养基、PDA 培养基 杭州微生物试验厂; 味精、蔗糖 市售。

1.2 仪器与设备

中空纤维超滤装置、膜组件 北京旭邦膜设备有限公司; pHs-25 型数显 pH 计 上海精密科学仪器有限公司; T6 新悦-可见分光光度计 北京普析通用仪器设备有限公司; HWS26 型电热恒温水浴锅 上海一恒科技有限公司; RE-52C 旋转蒸发器 上海青浦沪西仪器厂; SHZ-D(III)型循环水真空泵 巩义市英峪高科仪器厂; DK-S24 型恒温水浴锅 上海精宏实验设备有限公司。

1.3 方法

1.3.1 工艺流程

青菜头→预处理→加盐预脱水→配料混合→入容器腌制→固液分离→卤汁→粗滤→超滤→真空浓缩→调配→包装→杀菌→调味汁成品

1.3.2 调味汁生产操作要点

低盐榨菜腌制: 新鲜青菜头, 修剪清洗干净后, 切片并称量, 加入 5% 的食盐进行预脱水处理, 脱水 18~24 h 后, 加入辅料, 正式装坛腌制。

卤汁超滤试验: 所选择膜的主要参数为: 孔径 0.22 μm, 外压式有机膜, 处理量为 20~30 L/h, ΔP < 0.1 MPa。取粗滤后的卤汁, 在室温下利用实验室小装置进行超滤试验, 测定超滤前后卤汁中的物质变化, 研究超滤前后卤汁中的理化物质及微生物保留情况。

真空浓缩试验: 先将卤汁浓缩至不同的食盐质量浓度, 以选取合适的浓缩程度。在适宜的浓度下, 选择不同的温度和真空度的组合对透过液进行浓缩, 研究浓缩温度和真空度对产品质量影响, 选取最合适的浓缩参数, 并测定卤汁浓缩前后的物质变化。

调配试验: 在浓缩后的卤汁中加入不同量的味精和糖, 进行感官评价, 选择适合的味精和糖浓度, 使调

味汁的滋味更符合人们的感官嗜好。

杀菌试验: 采用巴氏杀菌, 设计不同的温度及时间进行水浴保温处理, 并测定杀菌前后的微生物及感官变化, 选择最合适的杀菌参数。

1.3.3 分析方法

1.3.3.1 波美度测定

使用波美比重计测定, 同时测定室温, 校正测定值至标准温度 15℃。

1.3.3.2 pH 值测定

使用 pHs-25 数显 pH 计直接测定。

1.3.3.3 全氮、亚硝酸盐、NaCl 含量、总酸、氨基酸态氮和铵盐的测定

参照 GB 5009—2010《食品安全国家标准》^[5]中相关方法进行测定, 其中全氮采用凯氏定氮法、氨基酸态氮使用甲醛滴定法、亚硝酸盐采用分光光度法。

1.3.3.4 还原糖的测定

采用 3,5-二硝基水杨酸法^[6]。

1.3.3.5 澄清度及色率的测定

使用分光光度计, 分别在波长 $\lambda_{650\text{nm}}$ ^[7]和 $\lambda_{520\text{nm}}$ ^[8]处, 以蒸馏水为参比液, 分别在超滤、杀菌前后测定卤汁的吸光度。

1.3.3.6 细菌总数、酵母菌总数及乳酸菌总数的测定

细菌总数与酵母菌总数参照 GB 4789.2—2010《食品微生物学检验: 菌落总数测定》^[9]进行。乳酸菌总数采用稀释倒平板法, 培养基为 MRS 琼脂培养基。

1.3.3.7 感官评价

参照文献[10]的方法, 以卤汁的色泽、体态、滋味、气味为指标, 采用描述性试验, 并结合评分法, 由 10 名学习过感官鉴评的人员进行评价、打分, 最后给出综合评价和分数。

表 1 卤汁感官鉴评指标

Table 1 Criteria for sensory evaluation of nutritional seasoning juice

评定项目	参考标准	权重	备注
色泽	色泽鲜艳, 有光泽	0.2	各项指标评分后, 取平均值, 再乘
体态	澄清透明, 无混浊, 无杂质	0.2	以其权重。非常
滋味	咸甜适口, 有榨菜鲜味, 滋味醇厚, 无异味	0.3	满意 10 分, 满意
气味	具有浓郁的榨菜清香味, 无不良气味	0.3	8 分, 一般 6 分, 不满意 4 分, 非常
			不满意 2 分

2 结果与分析

2.1 超滤流程的研究结果

2.1.1 超滤膜的参数选择

为了最大限度的保留榨菜卤汁中的营养物质,并除去卤汁中的杂质,参考文献[11-13]选择孔径为 0.22 μm 的超滤膜组件,对榨菜卤汁进行过滤处理。

2.1.2 卤汁超滤前后的理化指标及微生物指标变化

对超滤前后的卤汁,分别取样测定其理化指标、微生物数量及在波长 650nm 时的吸光度 A 和透光率 T,结果如表 2~4 所示。

表 2 卤汁超滤前后的理化指标

Table 2 Physico-chemical properties of the leftover pickle juice before and after ultrafiltration

	波美度/Be°	NaCl 含量/(g/100mL)	pH	总酸/(g/100mL)	还原糖/(g/100mL)	氨基酸态氮/(g/100mL)	全氮/(g/100mL)	铵盐/(g/100mL)	亚硝酸盐/(mg/100mL)
超滤前	7.40	5.72	3.56	1.14	0.048	0.19	1.06	0.054	0.075
超滤后	6.90	5.36	3.60	1.06	0.046	0.18	0.96	0.052	0.073
保留率/%	93	94	—	93	96	95	91	96	97

表 3 卤汁超滤前后的微生物数量

Table 3 Microbial counts of the leftover pickle juice before and after ultrafiltration

	细菌总数/(CFU/mL)	乳酸菌总数/(CFU/mL)	酵母菌/(CFU/mL)
超滤前	2.6×10^6	2.1×10^6	5.2×10^5
超滤后	14	11	9

表 4 卤汁超滤前后澄清度

Table 4 Clarity of the leftover pickle juice before and after ultrafiltration

	A	T
超滤前	2.049	0.898
超滤后	0.021	95.52

由表 2~4 可知,对榨菜卤汁进行超滤处理后,各物质的保留率均在 90% 以上,而细菌的去除率几乎达到 100%,卤汁由原来的混浊状态变的澄清透明,在 $\lambda_{650\text{nm}}$ 时的吸光度和透光率明显改变,说明卤汁的澄清

度明显提高。证明所选用的孔径为 0.22 μm 的膜组件完全能够在保留卤汁中物质的前提下,达到澄清卤汁的要求。少量物质损失的原因,可能有两个方面:首先,小分子物质较多的附着在卤汁中的大颗粒物质,如菌体上,在滤除这些物质的同时,也除去了小分子物质,这些损失虽是不可避免的,但由于数量少,因此对卤汁中的理化指标的影响可忽略;其次,在超滤进行一段时间后,滤孔被堵塞变小,使得小分子物质也很难通过,从而导致少量物质损失,这是卤汁中物质损失的一个主要原因,为了避免这些损失,就需要及时对超滤膜组件进行清洗和更换。

2.2 真空浓缩过程的研究结果

超滤后的卤汁,清澈透明,颜色鲜亮,但是若直接用做调味汁,滋味会稍嫌淡薄,而且具有青菜头的生涩味,因此采用真空浓缩技术,利用在一定的真空度下,物质沸点降低原理进行加热浓缩,既可以将卤汁浓缩到一定的浓度,还能够在去除其生涩味的基础上,最大程度的保留卤汁中的各种物质及风味成分。

2.2.1 浓缩条件的确定

取 200mL 超滤后卤汁 4 份,分别在不同的温度和真空度进行旋转蒸发,至 NaCl 含量 10g/100mL 时,停止浓缩,记录浓缩所需时间,进行感官评价,确定最佳浓缩温度,结果见表 5。

表 5 结果表明,从香气和滋味方面来看,3 号最符合人们的感官嗜好,2 号稍微差点,从色泽方面来看,2 号最为符合人们的嗜好。从时间方面来看,4 号所需时间最短,且时间的长短与温度的高低呈正比,由于时间越长,消耗越多的能量,增加产品生产成本。最后选择温度 65℃、真空度 0.090MPa,进行验证实验,结果表明:浓缩时间 57min;颜色为深黄色;香气浓郁,有榨菜清香味;榨菜鲜味明显,味道醇厚;总分 9.2。浓缩时间缩短的同时,感官品质也明显得到改善,证明所选择浓缩参数适宜。

2.2.2 浓缩前后卤汁中主体成分的变化

取含盐量 5.36g/100mL 的卤汁,在 65℃、0.095MPa 的条件下浓缩至 NaCl 含量 10g/100mL,测定浓缩前后各物质含量的变化。

表 5 不同浓缩参数卤汁的浓缩时间和感官评价

Table 5 Effect of vacuum concentration parameters on sensory characteristics of the leftover pickle juice

试验号	真空浓缩参数	浓缩时间/min	感官评价			
			颜色	香气	滋味	总分
1	55℃/0.095MPa	76	淡黄色	有榨菜清香味	榨菜鲜味明显,有少许苦涩味	7.6
2	60℃/0.090MPa	66	金黄色	明显有榨菜清香味	榨菜鲜味明显	8.7
3	65℃/0.085MPa	61	深黄色	香气浓郁,有榨菜清香味	有榨菜鲜味,味道醇厚	8.9
4	70℃/0.080MPa	52	橘黄色	香气浓郁,有少许酱香味	味道醇厚,后味有些焦苦	7.3

表6 最适宜浓缩条件下浓缩前后卤汁的理化指标分析

Table 6 Physico-chemical properties of the leftover pickle juice before and after vacuum concentration under optimal conditions

	NaCl 含量 / (g/100mL)	可溶性无盐固 形物 / (g/100mL)	波美 度 / Be°	pH	总酸 / (g/100mL)	还原糖 (g/100mL)	氨基酸态氮 / (g/100mL)	全氮 / (g/100mL)	铵盐 / (g/100mL)	亚硝酸盐 / (mg/100mL)
浓缩前	5.36	4.94	6.90	3.60	1.06	0.046	0.18	0.96	0.052	0.073
浓缩后	9.95	7.13	13.20	3.46	1.95	0.082	0.33	1.74	0.095	0.135
倍数	1.86	1.44	1.91	—	1.84	1.78	1.83	1.81	1.83	1.85

从表6可看出,在真空浓缩后,与其他指标相比,波美度增加较多,这可能是保温浓缩的过程中,卤汁中的物质转变成其他的物质,而不能被检测出。其中的NaCl、亚硝酸盐损失较少,而还原糖、氨基酸态氮、铵盐等则损失稍多,这可能是因为在保温浓缩的过程中,还原糖类羰基化合物与氨基酸或蛋白质类氨基化合物发生了美拉德反应,生成棕色甚至是黑色的的大分子物质类黑精或拟黑素,这也导致了浓缩后卤汁颜色褐变,而且温度越高,褐变越严重。从营养学角度来讲,美拉德反应发生后,氨基酸与糖结合造成了营养成分的损失,其结合产物不易被酶利用,营养成分不被人体消化。但是从感官角度来看,美拉德反应可带来人们嗜好的香味和色泽,能够促进人的食欲。而榨菜调味汁作为调味品,除了营养方面的要求外,能够使人们的感官愉悦,从而促进人的食欲也是一个很重要的方面。因此,选择合适的浓缩条件,可使榨菜卤汁在营养物质尽量少损失的前提下,产生一些符合人们感官嗜好的物质。

2.3 卤汁调味试验

超滤后的卤汁经过浓缩之后,其中的各物质含量已达到所需要的程度,再加入少量鲜味剂和甜味剂使其滋味更符合调味汁的要求。

2.3.1 鲜味剂的选择

味精的使用量一般为食盐的1/3~1/5,由于榨菜调味汁自身具有鲜味,味精添加量在前基础上再少一些。选择味精添加量为2.0%、1.5%、1.0%、0.5%进行感官品评。结果见表7。

表7 添加味精后卤汁的滋味变化

Table 7 Change in taste before and after MSG addition

试验号	1	2	3	4
味精添加量 / %	2.0	1.5	1.0	0.5
滋味	怪异的 苦涩味	苦涩味	鲜味明显, 有少许苦涩味	有鲜味, 无异味

由表7可知,0.5%味精添加量比较合适,而不是一般的食盐含量的1/3~1/5,可能是榨菜卤汁中含有鲜味物质,加入味精后导致鲜味过量,反而产生怪味。

同时也说明榨菜卤汁中含有大量的鲜味物质,而这些物质的具体组成,在本次试验中未进行研究。

2.3.2 甜味剂的选择

由于蔗糖的甜味纯正,故选择蔗糖作为甜味剂,在类似的调味品中,蔗糖的添加量约为0.5%~2%。选择蔗糖添加量为2.0%、1.5%、1.0%、0.5%进行感官品评。结果见表8。

表8 添加蔗糖后卤汁的滋味

Table 8 Change in taste before and after sugar addition

试验号	1	2	3	4
蔗糖添加量 / %	2.0	1.5	1.0	0.5
滋味	甜腻感	甜味过头	甜味明显	甜味较淡

从表8可看出,1.0%的蔗糖添加量较为合理,由于榨菜卤汁的酸度较高,而加入蔗糖后,还可降低酸感。因此,最终选择0.5%的味精、1.0%的蔗糖对榨菜调味汁进行调配。

2.4 杀菌工艺条件

2.4.1 杀菌条件的选择

表9 卤汁杀菌前后的微生物和吸光度

Table 9 Microbial counts and absorbance before and after sterilization

杀菌 参数	细菌总数 / (CFU/mL)	乳酸菌总数 / (CFU/mL)	酵母菌 / (CFU/mL)	A ₅₂₀
未杀菌	4.7 × 10 ⁴	2.4 × 10 ²	3.6 × 10 ⁵	0.165
70℃/10min	11	3	7	0.189
70℃/20min	6	0	5	0.203
70℃/30min	2	0	1	0.213
80℃/10min	4	1	3	0.218
80℃/20min	1	0	1	0.249
80℃/30min	0	0	0	0.275
90℃/5min	2	0	0	0.243
90℃/10min	0	0	0	0.249
90℃/15min	0	0	0	0.264

经过超滤后,卤汁中的微生物几乎100%的被除去,但是在后续的加工环节中会带入一些微生物,造成二次污染,因此,还是需要对调味后的产品进行杀

菌处理。由于榨菜卤汁的含酸量较高,因此选择低温巴氏杀菌,采用水浴杀菌。

如表9,就杀菌参数来说,80℃/30min、90℃/10min、90℃/15min都可以达到杀菌目标,但是随着杀菌时间的延长,杀菌温度的升高,吸光度 A_{520} 在上升,调味汁的颜色越来越深。这是因为在保温杀菌的过程中,调味汁发生复杂的食品化学反应,如美拉德反应等,生成拟黑素物质,能够给产品带来特殊的风味及颜色,但是会同时导致产品褐变,消耗产品中的营养物质。而且保温温度越高,时间越长,褐变越严重,调味汁中的营养损失越多。

2.4.2 最佳杀菌方式的确定

在保证调味汁安全性的前提下,对产品进行感官评价,确定最佳的杀菌方式。

表10 达到杀菌目标的产品感官评价
Table 10 Results of sensory evaluation of products with desired sterilization effect

试验号	杀菌参数	感官评价	
		描述性评价	得分
1	80℃/30min	澄清,红褐色,有酱香味,少许焦苦味	7.4
2	90℃/10min	澄清,橘红色,榨菜香味,少许酱香味	9.6
3	90℃/15min	澄清,红褐色,酱香味浓郁	9.1

由表10可知,80℃/30min保温时间较长,导致产品产生焦苦味,质量发生劣变。90℃/10min的杀菌方式使调味汁中产生了酱香味,说明保温时间有些长,还可再减少保温时间寻找最佳杀菌时间,但由于原料限制,未再做研究。90℃/15min的样品,产生了浓郁的酱香味,但是却失去了榨菜的香味,而且杀菌时间较长,导致了更多的能源消耗,增加生产成本。因此,最终选择90℃/10min的杀菌方式。

3 结 论

3.1 榨菜卤汁中含有丰富的营养物质,而使用膜孔径

为0.22μm的中空纤维超滤装置,不但可以去除卤汁中的各种杂质,而且其中的营养物质的保留率达到90%以上。超滤后的透过液,在波长 λ_{650nm} 时的透光率达到95%以上。

3.2 采用真空浓缩方法可以使卤汁在浓缩到一定程度时,损失较少的营养物质和得到更好的风味。浓缩的最适条件为65℃、0.090MPa。

3.3 在调味及包装后,对卤汁杀菌实验,根据杀菌效果及卤汁的色率变化,选择90℃/10min的水浴杀菌条件。榨菜卤汁制成的营养调味汁,其体态澄清、鲜亮,咸甜适口,滋味醇厚,具有浓郁的榨菜香味及少许的酱香味。

参考文献:

- [1] 吴祖芳,刘璞,翁佩芳.榨菜加工中乳酸菌技术的应用及研究进展[J].食品与发酵工业,2005,31(8):73-76.
- [2] 刘璞,吴祖芳,翁佩芳.榨菜腌制品风味研究进展[J].食品研究与开发,2006,27(1):158-161.
- [3] 陈秀琴,丁旭,姚北平原榨菜废水污染综合治理研究[J].浙江建筑,2006,3(5):66-68.
- [4] 周健,甘春娟,龙腾锐,等.ASBBR反应器处理高盐榨菜废水的效能研究[J].中国给水排水,2006,22(17):77-80.
- [5] GB 5009—2010 食品安全国家标准:食品理化指标检验标准[S].
- [6] 张永勤,王哲平,宋雨梅,等.还原糖测定方法的比较研究[J].食品工业科技,2010,31(6):321-323;326.
- [7] 汪勇,唐书泽,张景,等.无机陶瓷膜超滤澄清酱油的研究[J].中国调味品,2004(1):39-41.
- [8] 上海酿造科学研究所.发酵调味品生产技术[M].北京:中国轻工业出版社,1998:561-646.
- [9] GB 4789.2—2010 食品微生物学检验:菌落总数测定[S].
- [10] 张水华,徐树来,王永华.食品感官分析与实验[M].北京:化学工业出版社,2006:53-57;101-104.
- [11] 谭佩毅.无机陶瓷膜澄清酱油的工艺研究[J].江苏食品与发酵,2006(4):22-24.
- [12] 史经略.陶瓷微滤膜澄清酱油工艺研究[J].中国调味品,2008(9):45-48;71.
- [13] 田婧,杨大令,张守海,等.聚芳醚砜微滤膜在酱油除菌中的应用[J].食品工业科技,2007,28(7):72-75.