

文章编号 :1009-038X(2000)02-0108-05

# 不同泡制工艺对蔬菜硒富集和转化的影响<sup>①</sup>

张 愨<sup>1</sup>, 田怀香<sup>1</sup>

Moenyane Molapisi<sup>1</sup>, Duangrutai Thumrongchote<sup>2</sup>

(1. 无锡轻工大学食品学院,江苏无锡 214036; 2. Rajamangala 理工学院,泰国曼谷)

**摘要** :对白萝卜进行了先浸泡后发酵富硒工艺和直接富硒发酵工艺的比较研究,得出了富硒泡菜中总硒和有机硒的影响规律.对比了消化前后的硒标准溶液工作曲线,确定了本试验条件下的泡菜发酵终点,讨论了不同的适宜泡制的蔬菜品种的差异对富硒的影响规律,得出了实用的富硒泡菜工艺参数.

**关键词** :分光光度法;泡菜工艺;富硒

**中图分类号** :TS205.5 **文献标识码** :A

## Effects of Different Fermentation Conditions on Selenium Combination in Several Pickled Vegetables

ZHANG Min<sup>1</sup>, TIAN Huai-xiang<sup>1</sup>, Moenyane Molapisi<sup>1</sup>, Duangrutai Thumrongchote<sup>2</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036;

2. Rajamangala Institute of Technology, Bangkok, Thailand)

**Abstract** : Several pickled vegetables (including Chinese cabbage, radish, cucumber and lettuce) were chosen for Se enrichment tests. The affecting curves on Se absorbing and converting ability in pickled radish have been obtained. The Se standard curve comparison between before- and after-digestions, the determination of fermentation termination and the effects of different varieties of vegetables on Se enrichment are discussed. On basis of above discussions, some practical technological parameters of Se-enriched pickled vegetables can be obtained.

**Key words** : spectrophotometric method; pickled vegetables; selenium enrichment

硒(Se)是一种人体必需的微量元素.人常年保持适量的硒摄入,有保护生物膜、消除自由基、抗癌、防衰老、增进免疫功能等作用<sup>[1]</sup>.虽然多数有机硒在对人最低致死量(MLD)方面与无机硒相当<sup>[2]</sup>,

但有报道表明,为提高人体硒营养水平,尤其是血硒水平,补充有机硒优于补无机硒<sup>[3]</sup>,并且在生物抗氧化过程中只有有机硒才有意义<sup>[4]</sup>.

植物硒是人类和动物获取硒的主要来源,在植

① 收稿日期:1999-06-16;修订日期:1999-12-04.

基金项目:国际科学基金项目资助课题(E/2467-2F).

作者简介:张愨(1962年9月生),男,浙江平湖人,工学博士,教授.

万方数据

物硒中,与各种氨基酸结合的有机硒具有毒副作用较小的特点<sup>[2]</sup>。国内目前尚不能人工合成植物有机硒,获取植物有机硒的途径大多是依靠生物转化技术,其中采用根外喷硒溶液来提高农作物的硒含量和有机硒含量是一项主要的富硒技术<sup>[5]</sup>。

当大多数蔬菜在硒营养范围内采用产前喷淋法富集硒时,发现相对于其它富硒载体来说无机硒转化成有机硒的转成率较低(即有机硒的比例偏低,一般为30%~70%)<sup>[6]</sup>。其原因可能是易与无机硒结合的小分子有机物(如氨基酸)量偏少。鉴于发酵富硒比栽培富硒更能有效地提高食用菌中有机硒的比例<sup>[7]</sup>,故研究中采用传统的蔬菜泡制工艺作为发酵手段,重点研究了其有机硒转化规律。富含有机硒的泡菜类功能食品的开发,对传统蔬菜发酵行业的产品升级换代具有重要的意义。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

从无锡市青山市场购得新鲜白萝卜、茼蒿、包菜、黄瓜,作为泡菜原料。制作泡菜的辅料为:盐、白酒、黄酒、甜醪糟、红糖、干红辣椒、各种香料(草果、八角茴香、花椒、胡椒、陈皮)。所用富硒试剂为化学纯 $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ 。主要AR级测硒用试剂有:3,3'-二氨基联苯胺(DAB)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、溴麝香草酚蓝指示剂、环己烷、甲苯、氨水、甲酸、无水硫酸钠、硝酸、高氯酸、盐酸等。

### 1.2 仪 器

测硒采用721分光光度计,测试灵敏度为 $\pm 0.5 \mu\text{g/g}$ 。取样称重(样品质量)采用德国产Sartorius电子微量分析天平,称量精度为 $\pm 0.1 \text{ mg}$ 。样品预处理采用SG250多功能食品粉碎机,泡制用小号泡菜坛(直径10 cm)和大号泡菜坛(直径25 cm);202-2型恒温培养箱。

### 1.3 试验步骤和有机硒测试方法

**1.3.1 试验步骤** 将买回的原料洗涤、整理后,切成厚1 cm的片,放置于托盘中吹干表面水分。一般讲,做泡菜宜用硬度较大的水,或加入较小比例的钙离子以保持其脆性,但在本试验过程中为了防止其它元素干扰硒测试的准确性,选用去离子水。先配成8%的盐水,然后在盐水中按比例(质量分数)加入2.5%的白酒,2.5%的黄酒,1%的甜醪糟,2%的红糖,3%的干红辣椒及各种香料(草果0.05%,八角茴香0.1%,花椒0.05%,胡椒0.08%及少量陈皮,香料捻碎并用纱布包好)。

将准备好的蔬菜原料装入泡菜坛内,装至半坛

时可将香料包放入,再装原料至距坛口约6.7 cm时为止,注入盐水,使盐水将蔬菜淹没。盖上坛口小碟盖,将坛盖钵覆盖,并在水槽中加注清水,将坛置于设置好的实验条件下,任其自然发酵。

**1.3.2 泡菜中硒测定方法的确定** 研究中采用简便实用的3,3'-二氨基联苯胺萃取分光光度法进行硒含量的测试。总硒测定基本步骤按植物中硒的检测法<sup>[8]</sup>,对天然样品中有机硒的测试一般采取将总硒分离成无机部分和有机部分分别加以测试的方法<sup>[9]</sup>。据报道,目前已有应用的分离方法有价态分析法、有机溶剂萃取法和透析法3种<sup>[8]</sup>。价态分析法是通过价态分析分别测定其无机部分的4价和6价硒来实现分离,分离精度较高,测试时间较短,较为常用,本研究就采用此法。萃取法采用环己烷等有机溶剂萃取样品中的有机硒,分离步骤简单,在富硒蜂蜜和蔬菜的有机硒测试中有应用<sup>[10]</sup>,但缺点是有机硒种类对萃取率的影响较大。透析法采用具有一定分子截留量的透析膜持续透析,可将小分子无机硒析出,如采用具有不同分子截留量的透析膜持续透析,可实现不同分子式量的有机硒分离,对硒结合规律的研究很有帮助,此法在富硒酵母的有机硒分离中已有应用,但缺点是透析时间太长,在样品不能长时间存放时不宜采用。

**1.3.3 试验指标** 蔬菜试样的试验指标有总硒质量分数( $\mu\text{g/g}$ )和有机硒质量分数( $\text{g/g}$ )以及有机硒占总硒的质量分数(%)。样品中总硒质量分数和有机硒占总硒质量分数的变化,分别代表该蔬菜对硒的吸收率变化及对无机硒转化成有机硒的转成率变化。

## 2 结果与分析

### 2.1 白萝卜先浸泡后发酵富硒工艺对产品有机硒转化的影响

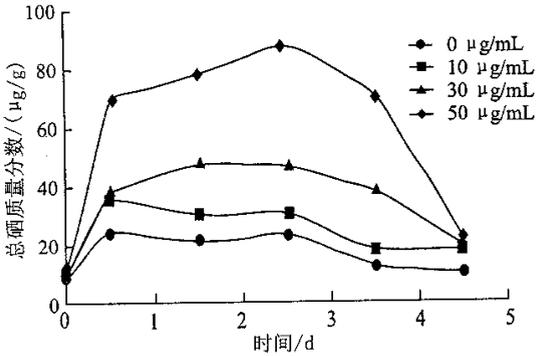
先把菜样浸泡在50  $\mu\text{g/mL}$ 的硒溶液中10 h,测得发酵初始总硒和有机硒的质量分数,结果见表1。

表1 浸泡10 h菜样总硒富集和有机硒转化情况  
Tab.1 Se enrichment and organic Se translation of vegetable sample after soaking 10 h

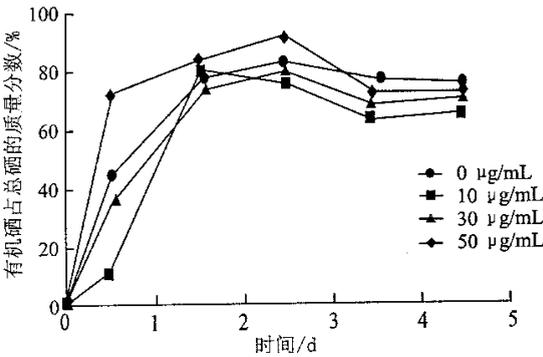
富硒溶液质量浓度/( $\mu\text{g/mL}$ )	总硒质量分数/( $\mu\text{g/g}$ )	无机硒质量分数/( $\mu\text{g/g}$ )	有机硒质量分数/( $\mu\text{g/g}$ )
50	9.8	9.8	0.0

从表1可看出,浸泡时只有硒吸收作用,没有生物转化作用,因此测出的总硒几乎全部为无机硒。浸泡10 h,硒吸收已达饱和,可转入泡制过程。为了确定不同质量浓度发酵硒液对富无机硒菜样

有机硒转化的影响,研究中分别采用了发酵液硒质量浓度为 0,10,30,50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的后发酵工艺.泡制好的菜样加水密封,将坛子放在温度恒定于 25  $^{\circ}\text{C}$  的隔水式恒温培养箱中,所测得的总硒富集和有机硒转化情况见图 1.



a. 对总硒富集的影响



b. 对有机硒转化的影响

图 1 先浸泡后发酵富硒工艺对总硒富集和有机硒转化的影响

Fig.1 Effect of a soaking - plus - fermentation technology on Se enrichment and organic Se translation

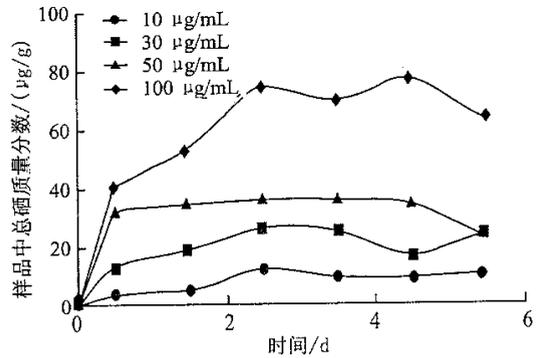
由图 1 可知,随着发酵时间的增加,总硒质量分数和有机硒占总硒的质量分数逐渐升高,并均在 2.5 d 左右达到最大值,而后总硒逐渐降低,而有机硒的比例则保持稳定;不同硒质量浓度的发酵液对初始浸泡吸收的无机硒均有良好的转化作用.从机理上分析,对于富硒萝卜发酵,由于发酵的同时蛋白酶的作用加剧,提高了乳酸菌对蛋白质的分解能力,能产生各种易与无机硒结合的氨基酸,因此菜样中无机硒向有机硒转化是必然的,0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  对照发酵液的试验结果可验证这一点.从而初步确定了发酵过程是提高有机硒转化率的途径之一.

通过测试还可发现,在各硒质量浓度下菜样组织中的总硒质量分数在发酵 0.5~4 d 内均高于发酵液硒质量浓度,即所谓的“反高现象”.可能的机理是:在发酵过程中,硒的不断络合作用可能使得菜样内外形成无机硒的浓度差,使发酵液中的无机硒不断向菜样中转移,直至硒络合达到平衡.通过

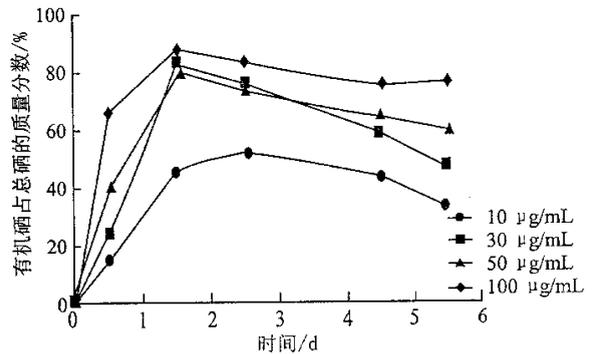
随发酵时间增加总硒含量和有机硒比例的变化规律一致,以及发酵液中硒质量浓度越高菜样中总硒质量分数随之增加,验证了此论点.总硒和有机硒的比例在后期有所下降的主要原因,可能是络合作用饱和后由于萝卜的组织结构发生变化,部分有机硒和无机硒又回到了发酵液中.

### 2.2 白萝卜直接富硒发酵工艺对产品总硒富集和有机硒转化的影响

为了寻求简化实用的发酵富硒工艺,进行了直接富硒发酵对产品总硒富集和有机硒转化的影响的研究.选用 4 个大号泡菜坛子配制硒质量浓度为 10,30,50,100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的发酵液.将坛子放置在恒温 27  $^{\circ}\text{C}$  的隔水式培养箱中,发酵进行中,定期取出样品,检测总硒富集和有机硒转化情况.试验结果如图 2 所示.可看出,虽然与先浸泡后发酵富硒工艺相比,在无机硒吸收率和有机硒转化率两个指标上略差一些,但除了 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的外,其它 3 个硒质量浓度的条件下,在直接富硒发酵一定时间后无机硒吸收率和有机硒转化率均较高,可以满足实际需要.在 4 个硒质量浓度条件中,100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的总硒富集和有机硒转化的效果均最好.试验中也发现了“反高现象”.



a. 对总硒的影响



b. 对有机硒比例的影响

图 2 直接富硒发酵工艺对总硒富集和有机硒转化的影响

Fig.2 Effect of a direct - fermentation technology on Se enrichment and organic Se translation

### 3 讨论

#### 3.1 分光光度法消化前后硒标准溶液工作曲线的比较

在几乎所有硒测试分光光度法中均采用未经消化的标准溶液作工作曲线.但由于实际测试样品时,样品却首先要经过消化,为了弄清楚消化过程对样品中硒的保存是否有影响,特作了 2 组消化前后的标准溶液的工作曲线.结果见表 2 和表 3.

表 2 经消化的工作曲线

Tab.2 The working curve after sample digestion

硒质量分数/( $\mu\text{g/g}$ )	样品吸光度 A
0	0.026
5	0.042
10	0.105
15	0.140
20	0.179
40	0.348

表 3 未经消化的工作曲线

Tab.3 The working curve before sample digestion

硒质量分数/( $\mu\text{g/g}$ )	样品吸光度 A
0	0.026
5	0.058
10	0.119
15	0.146
20	0.180
40	0.348

由表 2 和表 3 可看出,在硒质量分数较低时,消化后的标准曲线低于未经消化的标准曲线.分析原因,可能是因为在消化过程中有少量的硒损失,当硒含量很低时( $0\sim 10\ \mu\text{g/g}$ )相对误差就较大,因而会出现上述情况,因此在试验中对于硒质量分数低的样品的消化,一方面应特别注意温度控制,另一方面应对照经消化的工作曲线.

#### 3.2 不同温度对泡制过程 pH 值的影响以及泡菜发酵终点的确定

温度和时间是影响发酵速度最主要的两个因素.通过不同温度和时间对泡制过程 pH 值的影响的研究,结合传统泡菜风味,判别确定发酵终点.不同温度对发酵速度的影响见图 3.随着发酵时间的增加, pH 值在初期迅速下降, 4 d 后下降缓慢.一般

推荐大众口味的 pH 在 3.2~3.8 之间较为合适,即在图中对应为 2~5 d.为了满足富硒和有机硒转化的要求,结合图 1 和图 2,在直接富硒发酵工艺中, 27 °C 下选择 2 d 作为发酵终点是适宜的,而在先浸泡后发酵富硒工艺中, 25 °C 下选择 2~3 d 作为发酵终点是适宜的.令人感兴趣的是低温能维持较高的 pH 值,如在 4 °C 下,发现 20 d 后, pH 值仍然在 5 以上.由此可以判断 4 °C 时在 8% 盐质量分数下,乳酸菌基本不能发酵.

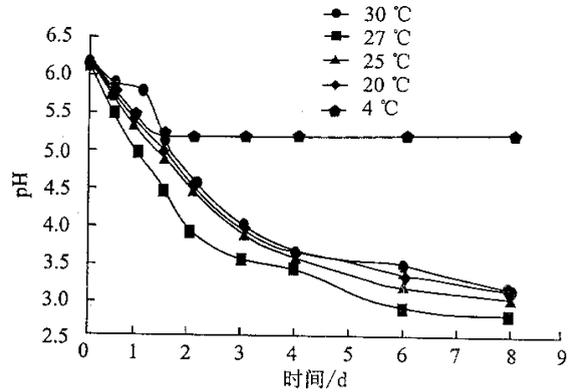


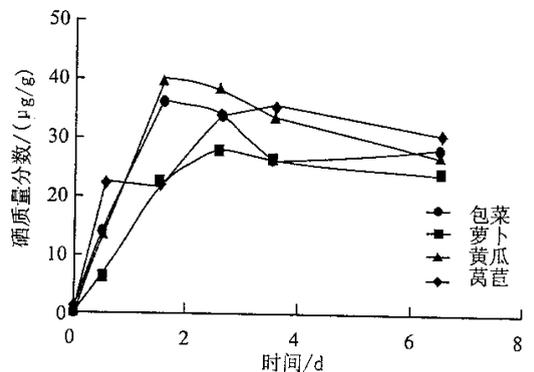
图 3 不同温度对发酵速度的影响

Fig.3 Effects of different temperatures on fermentation rates

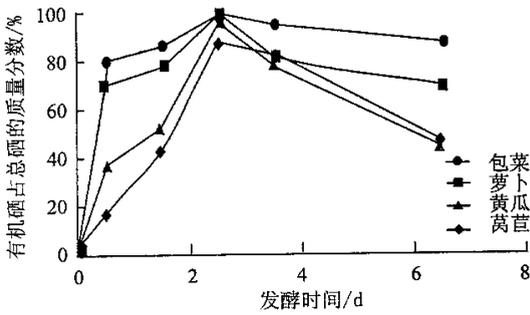
从图 3 还可看出,在 20~30 °C 范围内,发酵进行得都较好,但比较曲线, 27 °C 时发酵速度最快,可以认为 27 °C 即为本试验条件下的乳酸菌最适生长温度.

#### 3.3 不同蔬菜品种对泡制菜样总硒富集和有机硒转化的影响

为了确认泡菜富硒工艺的最佳原料,做了萝卜、包菜、黄瓜、莴苣 4 种适宜泡制的品种对总硒富集、有机硒转化的对比试验( 25 °C 恒温,直接发酵富硒).测试结果见图 4.



a. 对总硒集的影响



b. 对有机硒比例的影响

图4 不同品种对总硒富集和有机硒比例的影响

Fig.4 Effects of different varieties on Se enrichment and organic Se percentage

从总硒质量分数看,黄瓜的总硒富集效果较好,包菜和茼蒿次之,萝卜差些;从有机硒占总硒的质量分数看,包菜和萝卜较好,黄瓜和茼蒿差些。由于硒吸收很容易满足泡制要求,关键在于硒转化,因此就品种而言,采用包菜和萝卜作为富硒泡制品种较为理想。品种间总硒吸收差异主要与品种的结构有关,而品种间有机硒转化的差异主要与品种的有机大分子含量和种类有关。

## 4 结论

1) 从先浸泡后发酵富硒工艺得出发酵过程是提高有机硒转化率的途径之一;发酵富硒具有“反高现象”;直接富硒发酵工艺能满足实际需要,其较佳工艺参数为 27 °C,含硒发酵液质量浓度 100 μg/mL,泡制 2 d。在直接富硒发酵实用工艺中,27 °C 下选择 2 d 作为发酵终点;在先浸泡后发酵富硒工艺中,25 °C 下选择 2~3 d 作为发酵终点。4 °C 时乳酸菌基本不能进行发酵作用。

2) 在硒质量分数较低时,标准溶液消化后的工作曲线低于未经消化的工作曲线。

3) 从总硒质量分数看,黄瓜的总硒富集效果较好,包菜和茼蒿次之,萝卜差些;从有机硒占总硒的质量分数看,包菜和萝卜较好,黄瓜和茼蒿差些。就品种而言,采用包菜和萝卜作为富硒泡制品种较为理想。

## 参考文献

- [1] 徐辉碧. 生物微量元素—硒 [M]. 武汉: 华中工学院出版社, 1983. 58
- [2] 王 魁. 生命科学中的微量元素 [M]. 北京: 中国计量出版社, 1991. 189~248
- [3] 夏奕明. 硒的化学形式对人血中含硒组分的影响 [J]. 营养学报, 1993, 15(2): 157
- [4] 薛泰麟, 侯少范. 硒在高等植物体内的抗氧化作用 [J]. 科学通报, 1993, 38(4): 356
- [5] 施和平. 番茄叶片对 <sup>75</sup>Se 的吸收和在植株中的转化 [J]. 核农学报, 1992, 6(3): 190~192
- [6] 张 愨, 丁霄霖. 几种蔬菜的富硒规律及优化研究 [J]. 无锡轻工大学学报, 1997(4): 7~12
- [7] NYBERG S. Multiple use of plants: studies on selenium incorporation in some agricultural species for the production of organic selenium compound [J]. *Plant Foods for Human Nutrition*, 1991, 41: 69~88
- [8] 中国预防医学院营养与食品卫生研究所编. 食品营养成分测定法 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1994.
- [9] 蒋立科. 蜜蜂合成有机硒对酿蜜的影响 [J]. 食品科学, 1994(7): 45

(责任编辑: 秦和平)