

文章编号:1009-038X(2004)02-0040-05

# 蒲菜热加工中的护绿效果

周运华, 张 愨

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

**摘 要:** 实验研究了不同热处理条件对保持蒲菜绿色的效果, 结果表明: 当热处理条件为 120 °C 加热 10 min, 热处理溶液 pH 值为 7.0; 十二烷基硫酸钠质量浓度为 1 g/L;  $Zn^{2+}$  质量浓度为 100 mg/L; 料液体积比为 1 : 3; 锌盐为  $ZnCl_2$  时, 蒲菜表皮色泽的  $-a$  值达 7, 在贮藏中能很好地保持绿色。

**关键词:** 蒲菜; 热处理; 护绿

中图分类号: TS 255.3

文献标识码: A

## Heat-Treatment Effect on the Greenness Preservation during *Typha latifolia* L. Production

ZHOU Yun-hua, ZHANG Min

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** Effect of different heat treatment on the greenness preservation of *Typha latifolia* L. production was studied. The result showed that, when the heat treatment condition is at 120 °C for 10 minutes, the concentration of SDS is 1 g/L, the concentration of  $Zn^{2+}$  is 100 mg/L, pH is 7.0, the ratio of sample to liquid is 1 : 3, and  $Zn^{2+}$  containing salt is  $ZnCl_2$ , the  $-a$  value of surface color of *Typha latifolia* L. could reach 7 and the greenness of *Typha latifolia* L. could be well preserved during storage.

**Key words:** *Typha latifolia* L.; heat-treatment; greenness preservation

蒲菜归属于香蒲科的香蒲属(*Typha*), 在我国特别是长江以南的湖、水渠、沟塘中分布比较广泛, 多呈野生状态. 蒲菜在我国作为蔬菜食用有很强的地域性, 其他国家或地区主要作为水生观赏植物, 或净化水质或药用<sup>[1]</sup>.

高等植物的绿色来自叶绿体中的叶绿素, 叶绿素分为叶绿素 a 和叶绿素 b. 叶绿素 a 呈蓝绿色, 而叶绿素 b 呈黄绿色. 叶绿素 a 的分子式为  $C_{55}H_{77}N_4O_5Mg$  ( $M_r$ 893), 叶绿素 b 的分子式为  $C_{55}H_{75}N_4O_6Mg$  ( $M_r$ 907). 叶绿素 a, b 的结构很相

似, 仅是在卟啉环的 3 号位上有所不同, 叶绿素 a 为甲基, 而叶绿素 b 为醛基<sup>[2]</sup>. 绿色蔬菜热加工过程中, 细胞内酸性物质释放, 使游离的绿色叶绿素脱镁形成黄褐色的脱镁叶绿素. 为顺应消费者的嗜绿心态, 20 世纪 40 年代以来, 人们一直在寻求保持绿色的办法. 加碱(如  $MgCO_3$ )、升高 pH 值、短时高温、叶绿素酶水解除掉叶绿醇基, 及多法共用等, 都能不同程度地保持加工过程的绿色, 但一经存放, 绿色仍不能保持. 1943 年 Newburger 报道罐装秋葵再生出斑点状特绿(very-green), Fischbsch 将之

收稿日期: 2003-08-29; 修回日期: 2003-10-28.

作者简介: 周运华(1976-), 男, 湖南衡山人, 农产品贮藏与加工硕士研究生.  
万方数据

归因于含 Zn 叶绿素的生成. 由此, 叶绿素衍生物绿色的金属配合物研究广泛展开. 叶绿素分子的发色团是带天然取代基的卟啉环中央配位电子与螯合  $Mg^{2+}$  形成的共扼双键闭合系统.  $Mg^{2+}$  被  $H^+$  取代(脱镁)后, 配位单元消失, 绿色变为黄褐色或浅黄色. 当  $H^+$  被  $Cu^{2+}$  或  $Zn^{2+}$  等金属离子取代, 配位单元恢复, 绿色再现.  $Zn^{2+}$  或  $Cu^{2+}$  形成配合物的能力强于  $Mg^{2+}$ , 因而叶绿素锌或叶绿素铜有更稳定的绿色.

叶绿素锌或叶绿素铜已在一些国家(如我国与欧洲多数国家)用作食用色素, 但基于  $Cu^{2+}$  的毒性, 有的国家如美国, 不把叶绿素铜列为食品添加剂, 却允许罐装蔬菜添加  $Zn^{2+}$  不超过 75 mg/kg. 为此, 本试验探讨在蒲菜加工中添加低于标准限量的  $Zn^{2+}$  以保护蒲菜热烫后形成绿色的加工条件, 为蒲菜及其他果蔬加工中绿色的保持提供一定的参考意见.

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与设备

SS-121 型高温杀菌锅: 上海三申仪器厂生产; FA1104 型电子天平: 上海天平仪器厂生产; 721 型可见分光光度计: 上海分析仪器厂生产.

### 1.2 材料与试剂

蒲菜原料由江苏省淮安市天妃宫蒲菜种植专业合作社提供. 原料剥去外层老化的纤维壳, 选择脆嫩的肉质茎, 切成长短、粗细均一的蒲菜, 以进行后续加工处理; 氯化锌, 醋酸锌, 硬脂酸锌, 十六烷基三甲基溴化铵, 十二烷基硫酸钠均为分析纯.

### 1.3 实验方法

1.3.1 工艺流程 原料→挑选→切段→预处理→热处理→冷却→加速储藏→检验

1.3.2 预处理方法 按参考文献[4], 将切割好的新鲜蒲菜用 10 g/dL 的  $NaCO_3$  溶液浸泡 10 min, 除去蒲菜表面的蜡质, 有利于  $Zn^{2+}$  向蒲菜组织中渗透, 并与叶绿素反应生成叶绿素锌复合物; 加速储藏方法: 将处理后的蒲菜在 3 g/L 的柠檬酸溶液中浸泡储藏.

1.3.3 护绿效果测定 按参考文献[3, 5], 采用 TC-P II 型全自动色差测定仪测定蒲菜表皮的颜色(L, a, b). 其中, L 值表示亮度, L 值越大亮度越大; b 值表示有色物质的黄蓝偏向, 正值越大越偏向黄色, 而负值越大则越偏向蓝色; a 值表示有色物质的红绿偏向, 正值越大越偏向红色, 而负值越大则越

偏向绿色. 因此,  $-a$  值的大小可以用来判断果蔬表面绿色保持效果的指标,  $-a$  值越大, 则绿色保持的效果越好.

1.3.4 蒲菜组织中锌含量的测定 采用二硫腈比色法, 在测定中对每个样品重复测 3 次, 取其平均值.

1.3.5 VC 含量测定 用 2,6-二氯酚法.

1.3.6 蒲菜质构测定 采用物性测试仪(TA, XT2i)测定, 模具为 A/LKBF, 切割前刀片速度为 5.0 mm/s, 切割时速度为 1.0 mm/s, 切割后速度为 5.0 mm/s; 用切断蒲菜的最大力为剪切强度(g)来衡量热处理对蒲菜质构的破坏程度, 剪切强度越小, 表明热处理对蒲菜质构的破坏程度越大.

1.3.7 结果分析 各个处理样品之间的色泽差异显著性采用  $t$ -检验法判断.

## 2 结果与分析

### 2.1 不同锌盐种类对护绿效果的影响

蒲菜预处理后, 分别使用氯化锌、醋酸锌、硬脂酸锌配制成  $Zn^{2+}$  质量浓度为 100 mg/L 的溶液, 以  $V(\text{料}):V(\text{液})=1:3$  的比例在 120 °C 下分别加热 20 min, 冷却后检测蒲菜表皮的颜色, 结果见表 1.

表 1 不同锌盐对护绿效果的影响

Tab. 1 The effect of different  $Zn^{2+}$  containing salts on the greenness preservation

锌盐种类	$-a$ 值测定结果		
	第 1 次	第 2 次	第 3 次
氯化锌	9.11	7.56	6.81
醋酸锌	4.25	3.29	3.05
硬脂酸锌	1.14	1.05	0.91

由表 1 可以看出, 氯化锌的护绿效果最好, 而硬脂酸锌的效果最差, 并且这 3 个处理之间的差异非常显著( $P < 0.01$ ). 硬脂酸锌护绿效果差的原因是由于硬脂酸锌为有机锌, 溶解性较差; 氯化锌的护绿效果优于醋酸锌的原因可能是由于阴离子在透过细胞膜时存在的阻力不同. 氯离子的体积较小, 很容易透过细胞膜, 细胞膜内外两侧的陶南效应很小, 使得细胞膜内的有效锌离子质量浓度较大, 生成的叶绿素锌复合物较多, 故护绿效果好. 因此, 在后续实验中, 确定护绿用锌盐为氯化锌.

### 2.2 热处理溶液的 pH 值对护绿效果的影响

用氯化锌配制 100 mg/L 的溶液, 用氢氧化钠和柠檬酸溶液调 pH 值分别为 5.0, 6.0, 7.0, 8.0,

9.0, 10.0. 将预处理好的蒲菜以  $V(\text{料}) : V(\text{液}) = 1 : 3$  放入热处理溶液中, 在  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  下加热 20 min, 冷却后检测蒲菜表皮色泽, 结果见图 1.

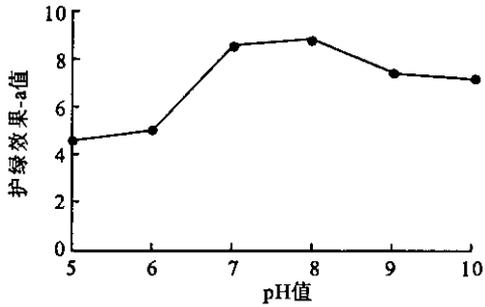


图 1 热处理溶液的 pH 值对  $\text{Zn}^{2+}$  护绿效果的影响

Fig. 1 The effect of pH of heat-treatment solution on the greenness preservation

从图 1 可以看出, 当 pH 值从 5.0 上升到 8.0 时护绿效果明显, 而 pH 值继续增加时, 护绿效果反而下降. 这是由于偏酸性条件下, 叶绿素分子的电负性减小, 较难吸附带正电荷的锌离子, 不易生成叶绿素锌复合物; 偏碱性条件下, 叶绿素分子的电负性增大, 较容易吸附带正电荷的锌离子, 且 pH 值增大有利于卟啉环中的  $\text{H}^+$  被  $\text{Zn}^{2+}$  竞争性取代, 但在较强的碱性条件下, 由于产生锌离子沉淀, 其有效质量浓度减小, 叶绿素锌络合物的生成量反而下降<sup>[3,8]</sup>. 从不同 pH 值下的蒲菜表皮 -a 值的统计分析可知: 于 pH 值 5.0 和 6.0, 7.0 和 8.0 分别处理的蒲菜表皮的 -a 值之间无显著差异, 而 pH 值 6.0 和 7.0 处理的蒲菜表皮 -a 值之间有显著性差异 ( $P < 0.01$ ), 并且当热处理溶液的 pH 值大于 8.0 时, 热处理的蒲菜略有氨味, 完全失去了蒲菜应有的香味. 因此, 本试验确定热处理溶液的 pH 值为 7.0.

### 2.3 热处理溶液中锌离子质量浓度和料液比对护绿效果的影响

热处理溶液中锌离子质量浓度越高, 料液体积比越大, 叶绿素与锌的复合反应越快, 达到反应平衡的时间越短, 并且溶液中锌离子质量浓度也要达到一定值才会生成叶绿素锌复合物. 在 Schanderl 的回流加热豌豆泥实验中, 锌离子质量浓度需要达到 25 mg/L 才能生成叶绿素锌络合物. 由于国家标准规定的果蔬中的  $\text{Zn}^{2+}$  残留量最大为 75 mg/kg, 且在预备试验中发现当热处理溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  的质量浓度小于 50 mg/L 时, 蒲菜在  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  下加热 20 min 无任何明显的护绿效果. 因此, 试验确定热处理溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  的质量浓度为 100 mg/L, 在  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  下加热 20 min 条件下研究料液体积比分别为 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4. 对蒲菜的锌含量和护绿效果的影响见表 2.

万方数据

表 2 不同料液比对蒲菜锌含量和护绿效果的影响

Tab. 2 The effect of different ratio of sample to liquid on the  $\text{Zn}^{2+}$  concentration and greenness preservation of *Typha latifolia* L.

项目	料液体积比 1 : 1	料液体积比 1 : 2	料液体积比 1 : 3	料液体积比 1 : 4
锌质量分数 / (mg/kg)	56	68	76	81
护绿效果 -a 值	3.36	5.04	9.11	8.11

从表 2 可以看出, 液料体积比从 1 : 1 增大到 1 : 4 时, 蒲菜内的锌含量也随之增加, 之间存在一定的线性关系 ( $R^2 = 0.96$ ). 而蒲菜表皮的 -a 值的变化是随料液体积比的增大先增大, 后变平缓. 统计分析表明, 液料体积比 2 : 1 与 3 : 1 处理的蒲菜表皮 -a 值之间有明显的差异, 而液料体积比 3 : 1 与 4 : 1 处理样之间则无明显的差异 ( $P = 0.01$ ), 对样品的感观评定也显示了同样的结果. 由于国家标准规定在加工蔬菜中锌的质量分数应小于 75 mg/kg, 因此本试验确定热处理溶液中锌离子质量分数为 100 mg/kg, 料液体积比为 1 : 3.

### 2.4 阴离子、阳离子表面活性剂对锌离子护绿的影响

叶绿素与锌反应生成叶绿素锌复合物, 与叶绿素分子的电负性有关. 改变细胞膜的电负性将影响叶绿素锌复合物的形成. 当细胞膜的电负性降低, 即正电性上升, 它将阻止锌离子扩散到细胞内与叶绿素分子发生反应; 当细胞膜的电负性上升, 可吸附铜、锌等带正电的金属离子扩散到细胞膜内, 从而增加复合反应的速度<sup>[2,6]</sup>. 为了降低锌离子护绿的反应条件, 在 pH 值为 7、锌盐为氯化锌、 $\text{Zn}^{2+}$  的质量浓度为 100 mg/L、料液体积比为 1 : 3 的热处理溶液中分别添加 1 g/L 十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠 (SDS), 对照组不添加任何表面活性剂, 这 3 组样品均在  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热 20 min, 以研究不同表面活性剂对蒲菜表皮色泽和感观评定的影响, 结果见表 3.

表 3 不同表面活性剂对热处理蒲菜表皮色泽的影响

Tab. 3 The effect of surface activations on the surface color of heated *Typha latifolia* L.

活性剂种类	-a 值测定结果			感观评定
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	
十二烷基硫酸钠	7.54	8.29	7.21	黄绿色
十六烷基三甲基溴化铵	-0.07	0.12	-0.05	黄褐色
对照	6.48	8.32	7.71	黄绿色

从表 3 可以看出,十六烷基三甲基氯化铵处理的蒲菜表皮色泽明显劣于对照组和十二烷基硫酸钠处理组,而十二烷基硫酸钠处理组和对照组之间无明显差异,感观评定也证实了这个结论。这是因为,在确定的处理溶液 pH 值下,叶绿素锌复合物的生成量是一定的,阴离子表面活性剂的加入,只是加快了反应平衡点到达的速度<sup>[3]</sup>。因此,在热处理溶液中添加 1 g/L 十二烷基硫酸钠以研究 120 °C 下不同反应时间锌离子护绿的效果,结果见图 2。

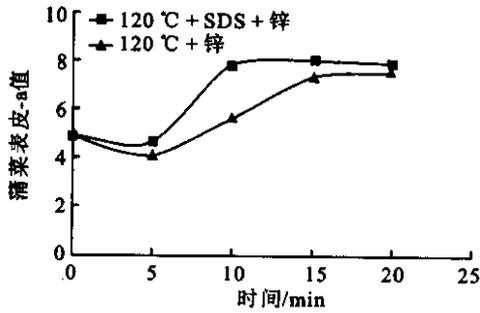


图 2 120 °C 热处理时间对 Zn<sup>2+</sup> 护绿的影响

Fig. 2 The effect of heat-treatment time on the greenness preservation with Zn<sup>2+</sup>

从图 2 中可以看出,蒲菜在 120 °C 加热时,蒲菜表皮色泽的 -a 值先减小,增大后继续加热又略微减小。这是因为加热时,叶绿素先和细胞内的酸性物质发生反应,叶绿素分子中的镁离子被 H<sup>+</sup> 取代生成脱镁叶绿素而使表皮 -a 值减小,然后锌离子渗透细胞膜与叶绿素发生复合反应而使蒲菜重新显示绿色。但是,生成的叶绿素锌复合物在高温条件下也会发生降解反应,使绿色消退。从添加十二烷基硫酸钠处理的样品与对照组相比较可知,十二烷基硫酸钠可缩短护绿所需反应时间,并且叶绿素与锌复合反应生成了对高温和酸性条件稳定的叶绿素锌复合物,较快的反应速度可减少游离叶绿素的含量,防止游离叶绿素受高温的破坏<sup>[7,9]</sup>,同时也使成品中的叶绿素锌复合物含量较大。从试验可知,在热处理溶液中添加十二烷基硫酸钠后,热处理时间可缩短至 10 min 即可有效地保持蒲菜的绿色,并且热处理时间缩短可减轻非酶褐变的程度。因此,本试验确定热处理时间为 10 min。

### 2.5 热处理蒲菜的营养及质构变化

在果蔬加工中,色泽是非常重要的,但只有良好的色泽仍然不够,还要考虑果蔬的营养及质构,

只有把果蔬的色泽、质构和营养等指标都控制好的工艺才能算一个良好的工艺。因此,试验测定了蒲菜的 VC 质量分数和剪切强度在热处理前后的变化,并且与常规高温杀菌(121 °C, 10 min)的蒲菜成品进行了比较,结果见表 4。

表 4 热处理前后蒲菜 VC 质量分数和剪切强度的变化  
Tab. 4 Change of VC content and force of the *Typha latifolia* L. before and after heat processing

指标	原料蒲菜	热处理后蒲菜	常规高温杀菌蒲菜
表皮色泽 -a 值	4.88	7.75	0.84
VC 质量分数/(mg/kg)	2.14	0.29	0.25
剪切强度/g	2236	914	983
综合感观评定	色泽乳白中带浅绿色,组织脆嫩	嫩绿色,组织较软烂	浅褐色,组织较软烂

从表 4 可以看出,在表皮色泽上,热处理后的蒲菜优于常规高温杀菌加工的蒲菜,而在其他指标上,热处理蒲菜同常规高温杀菌蒲菜无明显区别。在表皮色泽上,热处理后的蒲菜比原料蒲菜还要好,这是因为原料蒲菜中的叶绿素存在于完整的叶绿体中,当蒲菜组织温度超过 65 °C 时,叶绿体被破坏,叶绿素游离出来,便呈现绿色,使表皮色泽的 -a 值增大。常规高温杀菌的蒲菜由于叶绿素脱镁且结构受到高温破坏,高温下的其他化学反应使得最后成品呈现浅褐色。按本工艺处理的蒲菜中的叶绿素游离后,与 Zn<sup>2+</sup> 发生复合反应,形成了绿色对热稳定的叶绿素锌复合物,因此色泽较好。按本工艺处理的蒲菜同原料蒲菜相比,在营养和质构上还有一定差距,仍需进一步研究。

## 3 结 论

热烫后的蒲菜在储藏中由于叶绿素分子中的镁离子被氢离子取代形成脱镁叶绿素,绿色消失。本试验得到了采用 Zn<sup>2+</sup> 护绿的处理工艺为:热处理溶液为十二烷基硫酸钠 1 g/L、锌离子 100 mg/kg、pH 值 7.0 的氯化锌溶液,预处理好的蒲菜以 1 : 3 的料液体积比在此溶液中 120 °C 下加热 10 min 即可很好地保持绿色。

## 参考文献:

[1] 柯卫东. 蒲菜资源及分类研究[J]. 长江蔬菜, 1998, (5): 26-27.

- [2] 陈德慰. 绿色蔬菜中金属离子络合物的研究进展[J]. 无锡轻工大学学报, 2001, (4): 440—443.
- [3] 詹沛鑫. pH 值对加热绿色蔬菜中叶绿素形成的影响——亨盖特 Lab 色度法[J]. 食品与发酵工业, 1997, (6): 50—52.
- [4] 祝美云. 不同护绿液对罐头蕨菜护绿效果的影响[J]. 河南农业大学学报, 2002, (3): 260—262.
- [5] 周涛. 热处理对微加工茭白的质构和色泽的影响[J]. 无锡轻工大学学报, 2002, (3): 281—284.
- [6] Derek R Haisman. The Interfacial factor in the heat- induced conversion of chlorophyll to pheophytin in green leaves[J]. *J Sci Fd Agric*, 1975, 26: 1111—1126.
- [7] 陈文峻. 植物叶绿素的降解[J]. 植物生理学通讯, 2001, (4): 336—339.
- [8] Luke F LaBorde. Zinc complex formation in heated vegetable purees[J]. *J agric Food Chem*, 1990, 38: 484—487.
- [9] Sigmund H Schanderl. Color reversion in processed vegetables[J]. *J agric Food Chem*, 1979, 24: 312—315.

(责任编辑: 杨 勇)

(上接第 20 页)

- [2] 何桂霞, 裴刚, 周天达, 等. 显齿蛇葡萄中总黄酮和二氢杨梅素的含量测定[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(7): 423—425.
- [3] Matsumoto T, Tahara S. Ampelopsin, a major antifungal constituent from *Salix sachalinensis*, and its methyl ethers[J]. *Nippon nogeikagaku kaishi*, 2001, 75 (6): 659—667.
- [4] 杨书珍, 张友胜, 宁正祥, 等. 二氢杨梅素对几种食品常见菌的抑制效果[J]. 天然产物研究与开发, 2003, (1): 40—42.
- [5] 周雪仙, 周天达, 谭春生. 双氢杨梅树皮素对兔胸主动脉条平滑肌收缩反应的影响[J]. 现代应用药学, 1997, 14(2): 8—11.
- [6] Yabe N, Tanaka K, Matsui H. An ethanol-extract of *Ampelopsis brevipedunculata* (*vitaceae*) berries decreases ferrous iron-stimulated hepatocyte injury in culture[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 1998, 59(3): 147—159.
- [7] 周天达, 周雪仙. 藤茶中双氢黄酮醇的分离结构鉴定及药理活性[J]. 中国药学杂志, 1996, 31(8): 458.
- [8]. 张友胜, 杨伟丽, 胡自勇. “增温溶解, 保温过柱, 温水解吸”提制二氢杨梅素(一) [J]. 天然产物研究与开发, 2002, (3): 50—53.
- [9]. 张友胜, 杨伟丽, 胡自勇. “增温溶解, 保温过柱, 温水解吸”提制二氢杨梅素(二) [J]. 天然产物研究与开发, 2002, (4): 38—41.
- [10] Qizhen Du, Weijian Cai, Ming Xia, *et al.* Purification of (+)-dihydromyricetin from leaves extract of *Ampelopsis grossedentata* using high-speed countercurrent chromatograph with scale-up triple columns[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 9(73): 217—220.
- [11] 田燕. 紫外-可见光谱在黄酮类鉴定中的应用[J]. 大连医科大学学报, 2002, (3): 213—214.
- [12] 林淑英, 张友胜, 郭清泉, 等. 天然抗氧化剂二氢杨梅素的热稳定性及抗氧化性质研究[J]. 现代化工, 2003, (增刊): 191—193.
- [13] 林淑英, 张友胜, 宁正祥, 等. 二氢杨梅素在猪油体系中的抗氧化作用研究[J]. 食品科技, 2003, (4): 71—74.

(责任编辑: 朱 明)