

毛豆热烫护色工艺的研究

孙金才¹, 于宁², 张懋^{*2}

(1. 宁波海通食品科技有限公司, 浙江慈溪 315300; 2. 食品科学与安全国家重点实验室 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 针对毛豆加工贮藏过程中色泽不稳定的特性, 重点研究了毛豆预处理过程中的护色剂热烫工艺, 利用响应面优化法得出最优条件为: 热烫温度 100 ℃、时间 3 min、醋酸锌质量分数 0.06%、抗坏血酸质量分数 0.14%, 并且在此条件下, 过氧化物酶的活性完全丧失, 进一步保证了产品色泽的稳定性。

关键词: 毛豆; 热烫; 护色; 响应面; 过氧化物酶

中图分类号: S 643.7 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2012)011—1154—06

Research on Blanching and Color Protection of Green Soy Bean

SUN Jin-cai¹, YU Ning², ZHANG Min^{*2}

(1. Ningbo Haitong Food Science and Technology Co., Ltd. Cixi 315300, China; 2. The Key Laboratory of Food Science and Safety, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this manuscript, the blanching treatment technology with color fixation was investigated to develop an efficient process for keeping color stability of green soy bean during processing and storage. According to the response surface methodology, the optimum conditions was determined and listed as follows blanching temperature 100 ℃, blanching time 3 min, the zinc acetate concentration 0.06% and the ascorbic acid concentration 0.14%. under the optimum conditions, the peroxidase activity was inhibited and the stability of food color was ensured.

Keywords: green soy bean, blanching, color protection, response surface methodology, peroxidase

近年来, 即食型软包装的方便菜肴以其食用方便、营养丰富、经济实惠等特点, 逐渐占领了方便食品的消费市场。目前, 市场上出现比较多的还是禽肉类的软罐头, 以绿色蔬菜为原料的软罐头因为其

加工过程复杂, 且运输和贮藏过程中易变色变质, 而导致其产品种类较少, 产量亦不大^[1]。

毛豆中富含蛋白质、脂肪、矿物质以及维生素 A、B₁、B₂、C、E 等多种营养物质, 此外, 还具有柔糯香

收稿日期: 2012-04-24

基金项目: 国家农业科技成果转化基金项目(2010C22031)。

作者简介: 孙金才(1966—), 男, 浙江慈溪人, 教授级高级工程师, 主要从事农产品加工研究。E-mail: sunjincai66@126.com

* 通信作者: 张懋(1962—), 男, 浙江平湖人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事农产品加工与贮藏研究。

E-mail: min@jiangnan.edu.cn

甜的口感和特殊的豆香味,可用于家庭饮食、饭店、航空等配餐,是一种深受消费者喜欢的蔬菜^[2]。蔬菜加工前的烫漂处理,主要是为了杀灭蔬菜表面的微生物,并起到灭酶的效果,排除组织中的空气,防止氧化作用,降低果蔬中的硝酸盐及软化组织等,保持产品品质的稳定性^[3-4]。

绿色蔬菜的主要呈色物质是叶绿素,但其化学性质极不稳定,主要原因是叶绿素分子中的金属元素 Mg^{2+} 在加热或者酸性条件下极易被 H^+ 置换成脱镁叶绿素。因此,保持蔬菜特有的绿色是方便菜肴生产的关键技术之一。目前理想的护绿方法是利用 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 等金属离子取代叶绿素中心 Mg^{2+} , 获得性质较为稳定的且对人体安全无害的叶绿素铜盐、锌盐、铁盐等^[5]。

作者主要是通过确定毛豆烫漂的关键参数、护绿剂的选择以及护绿的工艺参数,来保证毛豆产品在加工和贮藏过程中的品质。

1 材料与方法

1.1 材料

毛豆,购于无锡大润发超市;柠檬酸、醋酸锌、硫酸铜、氯化钙等:均为分析纯试剂。

1.2 仪器和设备

分析天平:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品;电热恒温水浴锅:上海医疗器械五厂产品;pHS-2C 酸度计:上海分析仪器厂产品;752 紫外可见分光光度计:上海精密科学仪器有限公司生产产品;WSC-S 色差仪:上海精密科学仪器有限公司生产产品;SPX 型智能生化培养箱:南京实验仪器厂产品。

1.3 试验方法

1.3.1 毛豆中主要营养成分的测定 水分测定:方法参见 GB/T5009;粗纤维测定:方法参见 GB/T5009;蛋白质测定:双缩脲法^[6];脂肪测定:索氏抽提法;叶绿素测定:采用比色法^[7];维生素 C 测定:采用 2,6-二氯酚法。

1.3.2 毛豆护色工艺研究

1) 单一护色剂的比较 综合考虑过氧化物酶 POD 的酶学性质,热烫对营养物质的损失以及工业化生产操作的简便可行性,选取烫漂护绿的温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。毛豆去荚剥出豆仁,清洗后,分别用不同添加水平的醋酸锌、硫酸铜、抗坏血酸、柠檬酸和氯化钙等护色剂在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热烫 2 min 。作者对毛豆护

绿的评价指标用色泽角 Hue Angle 来表示,其值为 0 时为红色, 90 时表示黄色, 180 时为绿色,值越大,说明食品的颜色越绿。将烫漂护绿处理后的毛豆放置在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温箱里贮存 7 d 后再测其色差值(因为刚处理完的毛豆,颜色差别极小),即先用色差计测出样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值,再以下式计算: $\text{Hue Angle} = \tan^{-1}(b^*/a^*)$ ^[6]。

2) 响应面法对毛豆护色工艺的优化 经过预处理实验以及护色剂的比较,筛选出护绿效果较好的两种护色剂进行复配护色。利用 Box-Behnken 的中心组合设计原理,以护绿时间、两种最优护色剂的浓度为自变量,以色泽角 Hue Angle 为响应值设计了三因素三水平的响应面分析实验。

1.3.3 毛豆热烫灭酶工艺研究 过氧化物酶 POD 的提取:取 10 g 原料,在预先冷却后的研钵内加 10 mL 0.1 mol/L 磷酸缓冲液,pH 值 7.0 ,用少量石英砂在冰浴中研磨 10 min ,浸泡 30 min ,然后加 40 mL 的 0.1 mol/L 磷酸缓冲液,pH 值为 7.0 ,将过氧化物酶溶出,用 4 层纱布过滤。在滤液中加入 0.5 g 活性炭脱色,用双层纱布过滤,再用滤纸过滤,滤液保存于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用^[7]。

POD 相对残余酶活的测定:主要通过测定酶液在 430 nm 处吸光度的变化。反应混合液包括 2.6 mL 0.05 mol/L 的磷酸钠缓冲液 (pH 为 7.0) 和 0.1 mL 的粗酶液。酶活力单位以每 g 毛豆每分钟 0.001 吸光度的变化来表示,即一个酶活力单位 $=1 \times 10^{-3}/(\text{min} \cdot \text{g})$,用处理过的毛豆酶活比未处理的样品,即为相对残余酶活。

烫漂灭酶效果测定:在优化的复合护色剂浓度下,优化的时间内, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下每隔 30 s 测定 POD 酶活,并计算相对残余酶活,来研究护绿同时的热烫灭酶效果。

2 结果与讨论

2.1 毛豆中主要营养成分

由毛豆的主要营养成分(表 1)可知,毛豆的营养物质丰富,蛋白质质量分数高达 13.8% ,且富含粗纤维(4.2%),可促进人体的消化吸收。毛豆中叶绿素的质量分数在 4.9 mg/hg 左右,是评价毛豆褐变的重要指标,它的变化决定了毛豆的外观色泽和食用价值,因此,毛豆的烫漂护色主要是为了保护叶绿素,以增加其食用价值。

表 1 毛豆的主要营养成分

Tab.1 Main nutrient content of green bean

成分	质量分数/%
水分/%	68.2±2.1
粗纤维/%	4.2±0.5
蛋白质/%	13.8±0.8
脂肪/%	4.9±0.2
叶绿素/(mg/hg)	4.9±0.4
维生素 C/(mg/hg)	26.5±1.2

2.2 毛豆护色工艺结果

2.2.1 单一护色剂的比较结果 通过对不同添加水平的醋酸锌(0.01%、0.03%、0.05%、0.07%)、硫酸铜(0.01%、0.02%、0.03%、0.04%)、抗坏血酸(0.05%、0.10%、0.15%、0.20%)、柠檬酸(0.05%、0.10%、0.15%、0.20%)和氯化钙(0.1%、0.2%、0.3%、0.4%)的护绿效果比较,结果由图 1 可知,醋酸锌和抗坏血酸的整体护色效果要好于其他 3 种护色剂。这可能是由于抗坏血酸可将体系中的醌类物质还原成酚,并可作为多酚氧化酶中铜分子的螯合剂,起到竞争性抑制剂的作用;而醋酸锌的 Zn^{2+} 具有络合作用,取代叶绿素中的 Mg^{2+} ,生成稳定的锌衍生物,使毛豆保持稳定的绿色。硫酸铜浓度较低时,护色效果不明显,较高的浓度虽然有一定的护色效果,但因为是限量元素,所以与 Zn^{2+} 相比,优先考虑后者。柠檬酸的作用机理是调节反应体系的 pH 值,并有螯合铜离子的作用,但单因素实验中单独使用柠檬酸护色的效果并不是很好,这与刘军波等的研究一致^[8]。氯化钙的 Ca^{2+} 能与细胞壁上的果胶酸作用形成果胶酸钙,增加组织的硬度,从而组织液泡中的组织液外泄到细胞质中与酶类接触,降低褐变程度^[9],但氯化钙的单独使用效果也不明显,可能是在热烫条件下,细胞壁已经严重破坏不能再有效防止组织液外渗造成的。

2.2.2 响应面法对毛豆护色工艺的优化结果 通过进行的单一护色剂对比实验得出,护色效果较好的两种护色剂分别是醋酸锌和抗坏血酸,较优的添加水平分别在 0.05% 和 0.15% 左右。对毛豆的护色工艺条件应用 Box-Behnken 设计了三因素三水平的响应面实验,在烫漂温度为 100 °C 时,以护绿时间、醋酸锌质量分数和抗坏血酸质量分数为自变量,分别以编码自变量 X_1, X_2, X_3 来表示,并以 +1, 0,

-1 分别代表自变量的高、中、低水平,以色泽角 Hue Angle 为响应值,利用响应曲面法分别建立了毛豆护色工艺的数学模型,通过 3D 图探讨了各因素间的交互作用,以期找到各因素的最佳浓度。实验设计的因素及水平如表 2 所示。在表 2 的基础上,用软件 Design Expert 7.1 进行实验设计,实验设计及结果如表 2、表 3 所示,方差分析见表 4。

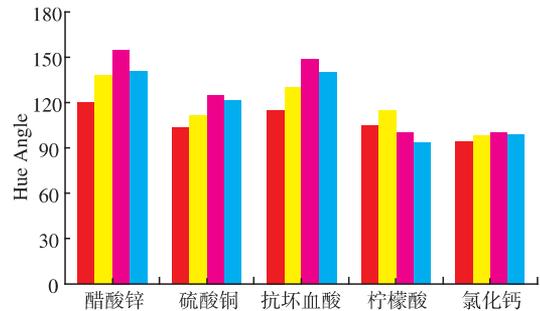


图 1 单一护色剂不同添加水平的热烫效果

Fig.1 Blanching effect of adding a single color protection agent at different levels

表 2 响应面分析因素及水平

Tab.2 Factors and levels in response surface design

水平	因素		
	护绿时间/ min	醋酸锌质量分数/ %	抗坏血酸质量分数/ %
-1	2	0.03	0.10
0	3	0.05	0.15
1	4	0.07	0.20

表 3 实验设计及结果

Tab.3 Experimental designs and results

实验号	X_1	X_2	X_3	Hue Angle
1	0	0	0	160.00
2	-1	-1	0	108.13
3	-1	0	1	118.19
4	1	-1	0	110.44
5	0	0	0	159.23
6	-1	0	-1	126.79
7	1	0	-1	124.08
8	1	1	0	132.33
9	0	-1	-1	114.94
10	0	-1	1	102.51
11	0	1	1	119.54

续表 3

实验号	X_1	X_2	X_3	Hue Angle
12	1	0	1	115.72
13	0	1	-1	141.39
14	-1	1	0	140.40
15	0	0	0	155.14

表 4 响应面的方差分析

Tab.4 ANOVA of response surface methodology

项目	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
Model	6 397.91	9	710.88	60.62	<0.000 1
X_1	14.95	1	14.95	1.27	0.296 1
X_2	1 191.87	1	1 191.87	101.64	<0.000 1
X_3	328.28	1	328.28	28.00	0.001 1
X_1X_2	26.90	1	26.90	2.29	0.173 6
X_1X_3	0.014	1	0.014	1.210E-3	0.973 2
X_2X_3	22.14	1	22.14	1.89	0.211 8
X_{12}	1 190.60	1	1 190.60	101.54	<0.000 1
X_{22}	1 427.80	1	1 427.80	121.76	<0.000 1
X_{32}	1 691.93	1	1 691.93	144.29	<0.000 1
Lake of Fit	51.80	3	17.27	2.28	0.221 3

利用 Design Expert7.1 软件对实验结果进行多元二次回归方程拟合,得到 Hue Angle(Y)对编码自变量 X_1, X_2, X_3 的二次多项回归方程:

$$Y = 158.0 - 1.37X_1 + 12.21X_2 - 6.41X_3 - 2.59X_1X_2 + 0.060X_1X_3 - 2.35X_2X_3 - 16.82X_{12} - 18.41X_{22} - 20.05X_{32}$$

然后对该回归方程进行了方差分析,结果表明,该模型 P 值(prob>F)为 0.000 1,说明该模型的显著性较高;3 因素对 Hue Angle 影响排序为醋酸锌质量分数>抗坏血酸质量分数>护绿时间;该模型决定系数 $R^2=0.987 3$,失拟项不显著(P 值为 0.221 3),信噪比(Adeq Precision)=20.835,这表示方程的拟合性和可信度均较高,可用于分析和预测毛豆护色效果。CV(Y 的变异系数)表示实验的精确度,CV 值越高,实验的可靠性越低,设计实验中 CV=2.59%,较低,说明实验操作可信。综上说明回归方程为毛豆护色工艺提供了一个合适的模型^[10-11]。

由回归方程应用 Design Expert7.1 软件进行分析作响应曲面图,如图 2、3 和 4 所示。通过该组图

即可对任何两因素交互影响护色效果的效应进行分析。

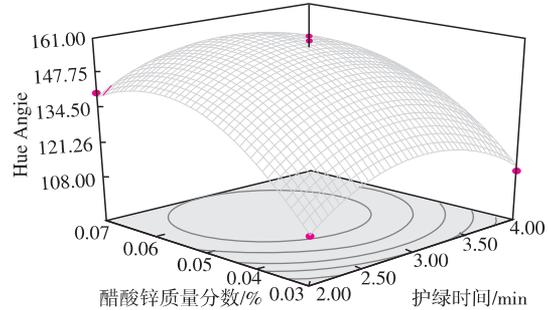


图 2 护绿时间和醋酸锌质量分数对 Hue angle 影响的响应面图

Fig.2 Response surface curve for Hue angle showing interaction between color protection time and concentration of zinc acetate

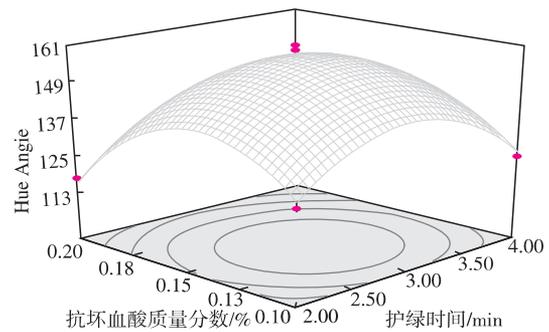


图 3 护绿时间和抗坏血酸质量分数对 Hue angle 影响的响应面图

Fig.3 Response surface curve for Hue angle showing interaction between color protection time and concentration of ascorbic acid

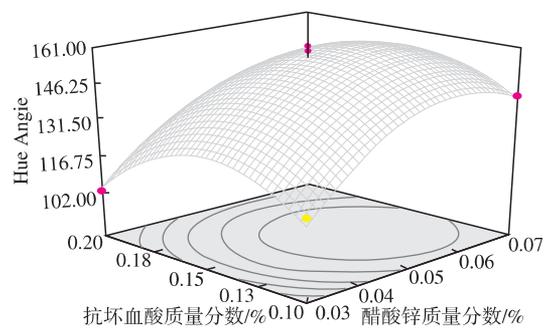


图 4 抗坏血酸浓度和醋酸锌质量分数对 Hue angle 影响的响应面图

Fig.4 Response surface curve for Hue angle showing interaction between concentration of ascorbic acid and concentration of zinc acetate

由图 2、3 和 4 可知,回归模型存在稳定点(即

最大值),然后将回归方程分别对因素 X_1 、 X_2 、 X_3 求偏导,令导数等于 0,得到的最佳值: $X_1=-0.068$; $X_2=0.348$; $X_3=-0.180$; $Y=60.804$,即:护绿时间 2.93 min,醋酸锌质量分数 0.06%,抗坏血酸质量分数 0.14%,预测色泽角 Hue Angle 的理论最大值为 160.804。

为了比较预测值与实际值之间的接近程度,以上面三因素的最佳值进行验证实验,5 个平行样测得 Hue Angle 接近,平均值为 160.232,与预测值十分相近,表明预测值和实验值之间有良好的拟合性,说明该模型的可信度较高。

2.3 毛豆烫漂灭酶结果

烫漂的作用之一是钝化毛豆中酶的活性,抑制酶促褐变。在毛豆中,与酶促褐变有关的酶主要是过氧化物酶(POD)和多酚氧化酶(PPO),POD 比 PPO 更耐热,所以将 POD 的活性作为判断毛豆中酶是否失活的标准,只要彻底抑制了 POD 的活性,就可以有效地防止酶促褐变的发生^[12]。由图 5 可以看出,在优化的复合护绿液浓度下,2 min 左右,POD 酶已失活,所以,护绿时间延长至 3 min 时,在保持

毛豆色泽的同时,还能使 POD 酶全部失活,以防止酶促褐变。

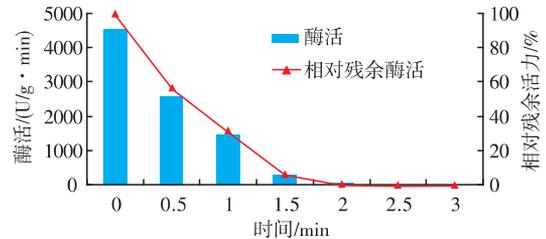


图 5 热烫过程中 POD 残余酶活的变化

Fig.5 Peroxide residual activity in the process of blanching

3 结 语

在毛豆加工的预处理过程中,复合护色剂的护绿效果优于单一护色剂。通过相应曲面优化法得到最佳的护绿工艺为护绿温度 100 °C、护绿时间 3 min、醋酸锌质量分数为 0.06%、抗坏血酸质量分数 0.14%,并且在此条件下,过氧化物酶彻底失活,保证了产品的色泽稳定性,为实际生产提供一定的科学依据。

参考文献:

- [1] 田鸣华. 软罐头方便菜肴的工业化生产[J]. 食品工业科技, 2001, 22(5): 69-70.
TIAN Ming-hua. The industrialized production of soft canned convenient vegetables[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2001, 22(5): 69-70. (in Chinese)
- [2] 任晨刚, 郭顺堂, 韩雅君, 等. 长货架期软包装即食配餐毛豆仁的加工技术研究[J]. 保鲜与加工, 2004, 4(1): 27-29.
REN Chen-gang, GUO Shun-tang, HAN Ya-jun. Study on processing of long-shelf life instant vegetable soybean[J]. *Storage and Process*, 2004, 4(1): 27-29. (in Chinese)
- [3] Sonia Z Vina, Daniela F Olivera, Claudio M Marani, et al. Quality of (*Brassica oleracea* L.gemmifera DC) as affected by blanching method[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 80: 218-225.
- [4] Rui M S Cruz, Margarida C Vieira, Cristina L M Silva. Effect of heat and thermosonication treatments on peroxidase inactivation kinetics in watercress (*Nasturtium officinale*) [J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 72: 8-15.
- [5] 焦凌梅, 袁唯. 绿色蔬菜加工中护绿技术的研究及进展[J]. 保鲜与加工, 2004, 4(1): 11-14.
JIAO Ling-mei, YUAN Wei. Research and progress of preserving green during processing of green vegetable[J]. *Storage and Process*, 2004, 4(1): 11-14. (in Chinese)
- [6] Lancaster, J.E., Lister, C.E., Reay, P.F. Influence of pigment composition on skin color in a wide range of fruit and vegetables[J]. *Journal of America Horticulture Science*, 1997, 122, 594-598.
- [7] 许韩山, 张愨, 孙金才. 速冻毛豆烫漂工艺[J]. 食品与生物技术学报, 2009, 28(1): 38-43.
XU Han-shan, ZHANG Min, SUN Jin-cai. Blanch treatment of vegetable before quickfreezing[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2009, 28(1): 38-43. (in Chinese)
- [8] 刘军波, 张愨, 任志灿. 莲藕汁防褐变预处理工艺的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(6): 829-835.
LIU Jun-bo, ZHANG Min, REN Zhi-can. Study of pretreatment technology against browning in lotus root juice[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2010, 29(6): 829-835. (in Chinese)

- [9] 韩淘,李丽萍,赵佳. 切割山药片在贮存期间的色泽变化及护色工艺研究[J]. 食品工业科技,2005,175-177.
HAN Tao,LI Li-ping,ZHAO Jia. The technical study of luster change and protecting color for the cutting Chinese yam in the storing period[J]. **Science and Technology of Food Industry**,2005,175-177.(in Chinese)
- [10] 任廷远,安玉红,王华. 响应曲面法优化微波柑橘皮渣发酵液中总黄酮的提取工艺研究[J]. 食品与发酵科技,2010,46(1):77-81.
REN Ting-yuan,AN Yu-hong,WANG Hua. Research on process of microwave extraction of total elavone from fermentation fluid of citrus hide trimmings through optimization of response surface methodology [J]. **Food and Fermentation Technology**,2010,46(1):77-81. (in Chinese)
- [11] 孟岳成,张学兵,邱蓉. 响应曲面法优化大豆多糖微波提取工艺[J]. 食品研究与开发,2009,20(2):28-31.
MENG Yue-cheng,ZHANG Xue-bing,QIU Rong. Optimizing microwave extraction technology of soybean polysaccharide with response surface methodology[J]. **Food Research and Development**,2009,20(2):28-31. (in Chinese)
- [12] 王伟,何俊萍,王明空,等. 真空冷冻干燥绿芦笋护绿工艺研究[J]. 食品工业科技,2006,27(9):136-139.
WANG Wei,HE Jun-ping,WANG Ming-kong. Research on green protection of vacuum freeze-drying green asparagus [J]. **Science and Technology of Food Industry**,2006,27(9):136-139. (in Chinese)

科技信息

食用涂层可延长水果货架期

日前,巴基斯坦科学家利用不同的可食用涂层,成功延长了苹果、芒果等水果的货架期。

该项研究来自于名为“探索研究可食用涂层在新鲜水果和轻度加工水果上改善品质和延长货架期的作用”的科研项目,该项目由巴基斯坦高等教育委员会资助。

巴基斯坦科学家以草莓、苹果、芒果和杏为研究对象,试验了可食用涂层对于水果货架期的影响。试验研制了两种涂层,一种以壳聚糖、淀粉等碳水化合物为原料;另一种以大豆蛋白和乳清蛋白为原料。

试验结果显示,两种涂层可有效延长水果的货架期,藻朊酸盐和大豆蛋白涂层可使草莓的货架期延长两周;壳聚糖、藻朊酸盐和大豆蛋白涂层可使得杏的货架期延长至6周;除乳清蛋白类涂层外,其他的涂层均可使苹果的货架期延长,最长可达7周时间。

[信息来源] 中国食品报网. 食用涂层可延长水果货架期 [EB/OL]. (2012-10-10). <http://www.cnfood.cn/dzb/shownews.php?id=6493>

啤酒过滤技术的新突破

近日,一种能够在啤酒生产中替代助滤剂是硅藻土的全新助滤剂 Crosspure 在 2012 中国国际啤酒、饮料制造技术及设备展览会上亮相。这一由德国巴斯夫公司研制的助滤剂 Crosspure 具有能耗降低、可再生循环利用、性能更加优异等优点。

现在我国及世界大多数国家的啤酒生产中过滤所采用的助滤剂是硅藻土,硅藻土有着对环境影响大、处理成本高、处置不当可危害健康、生产质量不稳定等缺点,长久以来全世界的啤酒制造商一直都在寻找这种助滤剂的替代品。Crosspure 是依靠专利技术将聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)与聚苯乙烯复合而成,这种人工合成的可再生聚合物用于替代现行啤酒过滤工艺中的硅藻土。与使用硅藻土的方式相比新助滤剂具有诸多方面的优势,减少土地占用、可再生循环利用,无需更换可节约成本,消除了与硅藻粉尘接触带来的健康风险,其性能更加优异,生命周期成本降低20%等。

前不久,巴斯夫公司与广东珠江啤酒集团广西珠江啤酒有限公司这家国内知名的啤酒制造商合作 Crosspure 在中国啤酒生产中的首次试应用,并获得成功。

[信息来源] 中国食品报网. 啤酒过滤技术的新突破 [EB/OL]. (2012-10-08). <http://www.cnfood.cn/dzb/shownews.php?id=6395>