

鲜食青花椒热处理工艺

蒲彪, 姚佳

(四川农业大学食品学院, 四川 雅安 625014)

摘要: 为了延长青花椒的贮藏期, 以汉源青花椒为实验材料, 采用高温蒸汽短时热处理方法, 以挥发油含量和过氧化物酶(POD)酶活为指标, 在研究蒸汽压力、蒸汽处理时间和载料量单因素试验基础上, 进行 Box-Behnken 中心组合试验, 利用响应面分析优化的最佳热处理工艺条件为蒸汽压力 0.33MPa、蒸汽处理时间 12.4s、载料量 2696g/m², 在此条件下响应面模型预测的挥发油含量为 0.41mL/20g。

关键词: 青花椒; 高温蒸汽瞬时热处理; 响应面法

Optimization of Thermal Treatment of Fresh Chinese Prickly Ash (*Zanthoxylum schinifolium* Sieb.et Zucc)

PU Biao, YAO Jia

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

Abstract: In order to extend the storage period of Chinese prickly ash (*Zanthoxylum schinifolium* Sieb.et Zucc), a high-temperature short-time (HTST) steam treatment method was presented for Chinese prickly ash. A series of one-factor-at-a-time experiments were carried out to investigate the effects of steam pressure, treatment time and material load on volatile oil content and POD activity of Chinese prickly ash from Hanyuan. The best processing conditions, as determined using response surface analysis based on central composite design, were steam pressure 0.33 MPa, treatment time 12.4 s and material load 2696 g/m². After thermal treatment under these conditions, the predicted volatile oil content was 0.41 mL/20 g.

Key words: Chinese prickly ash; high-temperature short-time steam treatment; response surface methodology

中图分类号: TS205

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)12-0046-06

青花椒(*Zanthoxylum schinifolium* Sieb.et Zucc)为芸香科(Rutaceae)花椒属(*Zanthoxylum* L.)的一种香料和油料植物^[1], 因其果实成熟后果皮为青绿色而得名。青花椒不同于红花椒, 不仅麻味浓烈, 且气味更加清香^[2], 因此备受广大消费者的青睐。青花椒果实中含有多种有效成分, 如挥发油、酰胺、生物碱、木质素、香豆素和脂肪酸、蛋白质、维生素、矿质元素等^[3], 其中挥发油和酰胺类物质是其香气和麻味的主要来源^[4]。据《本草纲目》记载:“蜀椒, 其味辛而麻, 其气温而热, 入肺散寒, 治咳嗽, 入肺防温, 治风寒湿痹, 水肿泻痢, 入右胃补火, 治阳衰等”, 因此青花椒还是《中华人民共和国药典》所收载的常用中药材^[5]。

青花椒传统的食用方法多为采摘晾干后直接食用, 或简单粉碎加工成花椒粉, 由于其风味物质易挥发, 使用起来有麻味不均、残渣多、口感差等诸多缺点^[6], 因此, 鲜食青花椒是未来青花椒食用的主要方式, 但采

后的青花椒若不经前期工艺处理, 极易发生色泽褐变、营养成分损失等, 从而导致其品质劣变, 鲜食期缩短, 因此降低了青花椒的应用价值。为控制青花椒采后品质劣变、延长其货架期, 本研究采用高温蒸汽热处理工艺对青花椒进行烫漂处理, 研究影响热烫处理的主要因素及其作用程度, 采用响应面分析法对工艺进行优化, 确定最佳的工艺条件, 为提升青花椒的应用价值提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

所用青花椒于2010年7月采自四川省雅安市汉源县富乡乡, 采摘后装入纸箱中当天运至实验室, 在10℃环境中预冷5h, 选择呈青绿色、颗粒饱满、无霉烂、无褐变的青花椒, 修去多余枝叶后作为实验材料。

十二水磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、愈创木酚、双

收稿日期: 2011-05-18

作者简介: 蒲彪(1956—), 男, 教授, 博士, 研究方向为果蔬加工、功能性食品。E-mail: pubiao2002@yahoo.com.cn

氧水、聚乙烯吡咯烷酮等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

LDR0.013-0.7电热水蒸汽发生器 上海兰宝热能设备有限公司；挥发油测定装置 成都玻璃仪器厂；HH-4数显恒温水浴锅 金坛市富华仪器有限公司；BT 124S型电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司；FZ UV-2102 PCS型紫外-可见分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司；BR4i冷冻离心机 法国 Thermo Electron Industries 公司。

1.3 方法

1.3.1 单因素试验

影响高温蒸汽漂烫效果的因素主要有：蒸汽处理时间、蒸汽载料比、蒸汽压力^[7]。因此，本实验主要考查上述3个因素对青椒的漂烫效果，以青椒挥发油含量和过氧化物酶(peroxidase, POD)酶活二者综合考虑为评价指标，选取最佳因素水平，各试验指标重复3次。

称取青椒75g(即载料量为2400g/m²)，放入高温蒸汽装置反应器中，开启蒸汽发生器，当蒸汽压力达到0.4MPa时，迅速打开蒸汽出口开关，将蒸汽通入盛有原料的反应器中，蒸汽处理时间为15s，改变某一因素水平，研究该因素对青椒POD酶活及挥发油含量的影响。因素水平为：蒸汽处理时间5、10、15、20、25s；载料量800、1600、2400、3000、3800g/m²；蒸汽压力0.2、0.3、0.4、0.5、0.6MPa。

1.3.2 响应面法优化青椒热处理工艺

在单因素试验基础上，采用Box-Behnken中心设计原理^[8]，对影响青椒挥发油含量的3个因素做3因素3水平的中心组合设计，试验因素水平及其编码见表1。

表1 青椒热处理工艺 Box-Behnken 试验因素水平编码表
Table 1 Independent variables and their coded levels for Box-Behnken experimental design

因素	编码	水平		
		-1	0	1
处理时间/s	X ₁	10	15	20
蒸汽压力/MPa	X ₂	0.3	0.4	0.5
载料量/(g/m ²)	X ₃	1600	2400	3000

1.3.3 验证实验

在响应面分析的基础上，确定最佳工艺条件进行3次平行验证实验，结果与预测值进行比较，对最佳预处理工艺进行验证。

1.4 指标测定与数据处理

1.4.1 POD酶活测定

愈创木酚比色法^[9-10]：1)酶液的提取：称取青椒1.0g，置于预冷的研钵中，加入0.05mol/L磷酸盐缓冲

液(pH6.5，含2%聚乙烯吡咯烷酮)5.0mL，冰浴研磨，10000r/min冷冻离心20min，准确量出所得上清液的体积，上清液为样品提取液，保存在4℃冰箱中备用。2)酶活性的测定：取1.0mL 2%愈创木酚和1.0mL 0.5% H₂O₂于试管中，置30℃水浴3min，再加入1.0mL酶提取液，振荡摇匀，启动反应，迅速倒比色杯中，测定470nm处OD升高的速度。将每分钟OD升高0.001定义为一个酶活力单位(U)，按下列公式计算POD酶比活力。重复测定3次，取平均值。

$$\text{POD 酶比活力 } (U/g) = \frac{\Delta OD_{470} \times D}{m \times t \times 0.001}$$

式中：ΔOD₄₇₀为反应时间内OD值的变化；m为鲜样品的质量/g；t为反应时间/min；D为总酶液相当于反应系统内酶液的倍数。

1.4.2 挥发油含量测定

采用SB/T 10040—1992《花椒》^[11]方法测定。

1.4.3 数据统计与分析

利用Excel 2003软件统计单因素试验数据，计算均值并绘制图，利用Design Expert 7.0.0软件进行回归分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 高温蒸汽处理各因素对POD酶活的影响

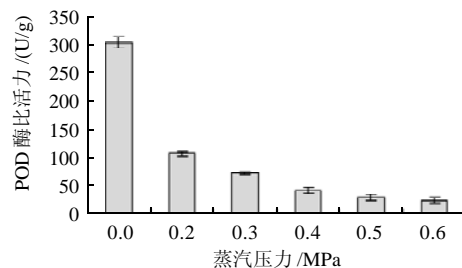


图1 高温蒸汽压力对青椒POD酶比活力的影响
Fig.1 Effect of steam pressure on POD residual activity of Chinese prickly ash

由图1可知，在载料量和处理时间一定的条件下，青椒的POD酶比活力随着蒸汽压力的升高而降低，即青椒的POD酶比活力随着处理温度的升高而降低，下降速率出现前快后慢的趋势。在0.4MPa时，POD残留酶比活力为40.74U/g，为鲜样POD酶比活力的13.35%，随着蒸汽压力的逐渐增大，POD酶比活力下降缓慢，在0.6MPa时残留POD酶比活力为原来的7.50%。由于蒸汽

压力越大对应的蒸汽温度越高, 青椒中其他营养成分损失便会增大, 综合考虑, 选择 0.4MPa 为最佳蒸汽处理压力。

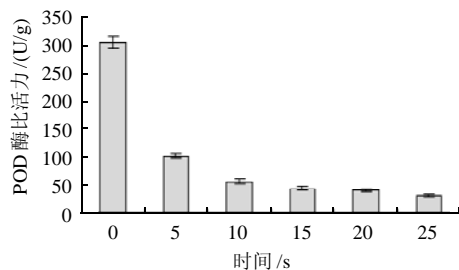


图2 高温蒸汽处理时间对青椒 POD 酶比活力的影响

Fig.2 Effect of HTST treatment time on POD residual activity of Chinese prickly ash

由图2可知, 随着处理时间的延长, POD 酶活逐渐下降, 在前5s时下降速率最快, 蒸汽处理5s时 POD 酶比活力降为原来的 33.23%, 处理10s时 POD 酶比活力为原来的 18.27%, 随着处理时间的延长, POD 酶比活力下降速率缓慢, 当处理时间超过10s后 POD 酶比活力基本不再变化。说明在高温瞬时蒸汽处理过程中, 过氧化物酶的失活是一个双相过程^[12], 这是由于过氧化物酶分子中含有耐热程度不同的部分, 其中不耐热部分在热处理时很快地失活, 而耐热部分则缓慢地失活。

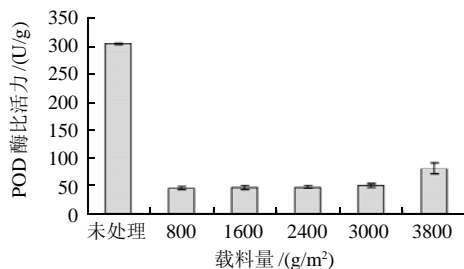


图3 高温蒸汽处理载料量对青椒 POD 酶比活力的影响

Fig.3 Effect of material load on POD residual activity of Chinese prickly ash

由图3可知, 在蒸汽压力和处理时间一定的条件下, 青椒中 POD 酶比活力都随着载料量的增加即蒸汽物料比的减小而增大, 这可能与物料与高温蒸汽接触面积减小有关。在 800~3000g/m² 范围内, POD 酶比活力为鲜样的 14.99%~16.55%, 说明 0.4MPa 蒸汽压力可以有效钝化此范围载料量酶活, 当载料量为 3800g/m² 时, POD 酶比活力上升幅度增大, 为鲜样酶比活力的 26.78%, 因此, 与蒸汽压力两个因素综合考虑, 从降低能耗角度出发选择 800~3000g/m² 范围的载料量钝化酶活效果较好。

2.1.2 高温蒸汽处理各因素对挥发油含量的影响

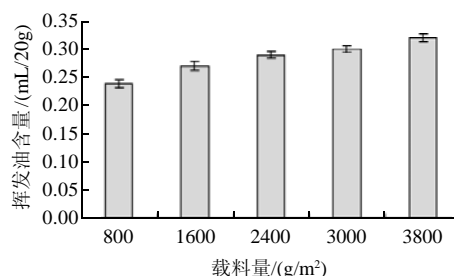


图4 高温蒸汽处理载料量对青椒挥发油含量的影响

Fig.4 Effect of HTST treatment time on volatile oil content of Chinese prickly ash

由图4可知, 青椒挥发油含量随着载料量的增大而增大, 载料量为 800g/m², 挥发油含量最小, 2400g/m² 后挥发油含量变化不明显, 这可能是由于随着载料量的增加, 蒸汽与物料的接触面积减小, 细胞受损程度减小所致, 但与 POD 酶比活力综合考虑, 载料量 2400g/m² 为最佳处理水平。

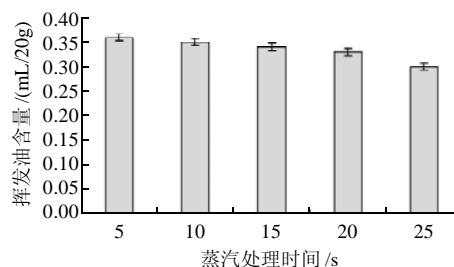


图5 高温蒸汽处理时间对青椒挥发油含量的影响

Fig.5 Effect of HTST treatment time on volatile oil content of Chinese prickly ash

由图5可知, 青椒挥发油含量随着处理时间的延长逐渐减小, 但变化不明显, 当处理时间为 5s 时, 挥发油含量为 0.36mL/20g, 处理时间 20s 时, 挥发油含量为 0.33mL/20g, 处理时间达到 25s 时, 挥发油含量下降为 0.30mL/20g, 较 20s 减小显著, 这可能是由于在高温瞬时蒸汽漂烫过程中随着处理时间的延长, 细胞结构受损程度增大, 挥发油损失增大造成的。

由图6可知, 在载料量和处理时间一定的条件下, 青椒挥发油含量随着蒸汽压力的增大(即温度升高)而减少, 0.2MPa 条件下处理 15s 时挥发油含量为 0.39mL/20g, 0.6MPa 条件下处理 15s 时挥发油含量降为 0.29mL/20g。这可能是由于随着蒸汽压力增大(即温度升高)细胞机构损失严重, 挥发油损失的缘故。

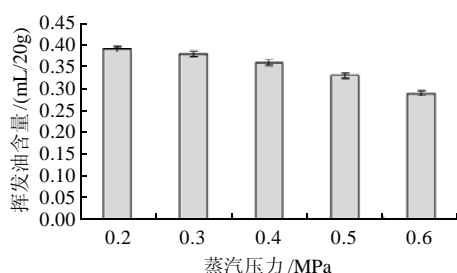


图6 高温蒸汽压力对青花椒挥发油含量的影响

Fig.6 Effect of steam pressure on volatile oil content of Chinese prickly ash

2.2 Box-Behnken 中心组合试验设计及结果

综合以上单因素试验, 根据 Box-Behnken 中心组合试验设计原理, 以挥发油含量为响应值, 通过响应面分析对热处理工艺进行优化。试验设计及结果见表 2。

表2 青花椒热处理工艺 Box-Behnken 试验设计及结果

Table 2 Experimental design and results for response surface analysis

试验号	X_1	X_2	X_3	挥发油含量/(mL/20g)
1	10	0.3	2400	0.40
2	10	0.5	2400	0.30
3	20	0.3	2400	0.33
4	20	0.5	2400	0.27
5	15	0.3	1600	0.35
6	15	0.3	3000	0.38
7	15	0.5	1600	0.29
8	15	0.5	3000	0.32
9	10	0.4	1600	0.34
10	20	0.4	1600	0.28
11	10	0.4	3000	0.38
12	20	0.4	3000	0.32
13	15	0.4	2400	0.39
14	15	0.4	2400	0.39
15	15	0.4	2400	0.38

表3 青花椒热处理工艺 Box-Behnken 试验回归模型的方差分析

Table 3 Variance analysis for the regression equation of volatile oil content

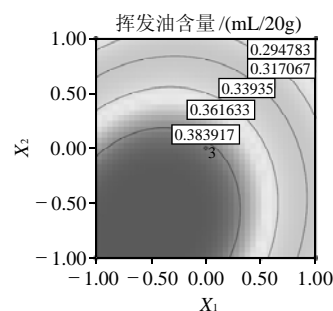
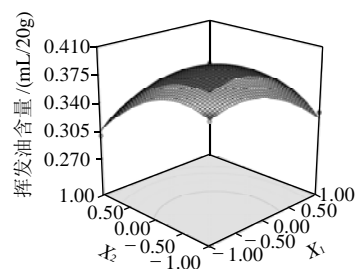
来源	总和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	0.027	9	2.956×10^{-3}	40.31	0.0004	**
X_1	6.050×10^{-3}	1	6.050×10^{-3}	82.50	0.0003	**
X_2	9.800×10^{-3}	1	9.800×10^{-3}	113.64	< 0.0001	**
X_3	2.450×10^{-3}	1	2.450×10^{-3}	33.41	0.0022	**
X_1X_2	4.000×10^{-4}	1	4.000×10^{-4}	5.45	0.0668	
X_1X_3	0.000	1	0.000	0.000	1.0000	
X_2X_3	0.000	1	0.000	0.000	1.0000	
X_1^2	4.103×10^{-3}	1	4.10×10^{-3}	55.94	0.0007	**
X_2^2	2.964×10^{-3}	1	2.964×10^{-3}	40.42	0.0014	**
X_3^2	2.010×10^{-3}	1	2.010×10^{-3}	27.41	0.0034	**
残差	3.667×10^{-4}	5	7.333×10^{-5}			
纯误差	6.667×10^{-5}	2	3.333×10^{-5}			
总误差	0.027	14				

注: **.差异极显著, $P < 0.01$; *.差异显著, $P < 0.05$ 。

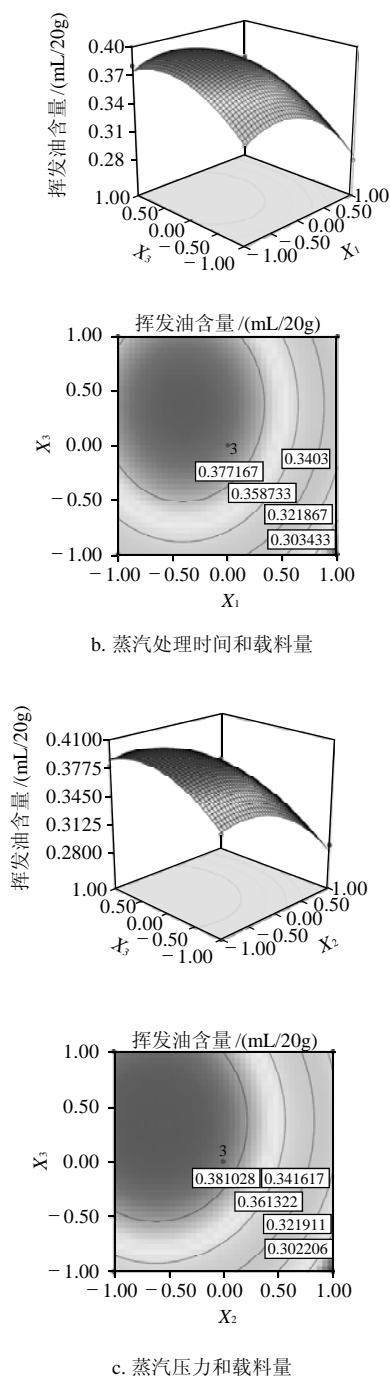
对试验设计各组合处理得到的挥发油含量进行二元回归拟合, 得到回归方程: $Y = 0.39 - 0.028X_1 - 0.035X_2 + 0.018X_3 + 0.010X_1X_2 + 0.000X_1X_3 + 0.000X_2X_3 - 0.033X_1^2 - 0.028X_2^2 - 0.023X_3^2$ 。

对上述回归模型进行方差分析, 由表 3 分析结果可知, 回归方程 P 值为 0.0004, 说明回归模型极显著, 相关系数 $R^2 = 0.9864$, 说明响应值(挥发油含量)的变化有 98.64% 来源于所选变量, 即蒸汽压力、蒸汽处理时间和载料量, 因此, 该回归方程可较好的描述各因素与响应值之间的真实关系, 可以利用回归方程确定最佳热处理工艺条件。回归模型各项的方差分析表明, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_1^2 、 X_2^2 、 X_3^2 项 P 值均小于 0.01, 为极显著; X_1X_2 、 X_1X_3 、 X_2X_3 项 P 值均大于 0.05, 为不显著, 说明线性项、二次项都有显著影响, 各个试验因素对响应值的影响不是简单的线性关系, 可以利用该回归模型来分析和预测高温蒸汽瞬时烫漂工艺的最佳条件。由表 3 还可看出, 影响青花椒挥发油含量的各因素按影响大小排依次为蒸汽压力 > 蒸汽处理时间 > 载料量, 且 3 个因素对提油量的影响均达到极显著水平。

通过上述二次多项回归方程所作的响应曲面图及其等高线图见图 7, 通过该组图可对任何两因素的交互影响及各因素对响应值的影响进行分析和评价^[13-14], 并从中确定最佳因素水平范围。等高线图是一组平面闭合曲线, 是三维曲面的投影, 其形状反映交互效应的强弱, 圆形表示两因素交互作用不显著, 椭圆形则与之相反^[15-16]。



a. 蒸汽处理时间和蒸汽压力



固定水平: 处理时间 15.0s, 蒸汽压力 0.4MPa, 载料量 2400g/m²。

图7 两因素交互作用对挥发油含量影响的等高线和响应面图
Fig.7 Response surface and contour plots showing the effects of HTST treatment conditions on volatile oil content of Chinese prickly ash

由图 7a 可知, 在载料量为 2400g/m² 时, 随着蒸汽压力的增大, 青花椒挥发油含量逐渐减小, 因为不同的蒸汽压力对应不同的温度, 蒸汽压力越大, 温度越高, 热烫过程中对青花椒表面油包破坏越严重, 所以挥发油含量越小。从等高线图发现, 蒸汽压力较高时等高线较密, 说明这段蒸汽压力变化对挥发油含量影响

较大。同样, 随着蒸汽处理时间的延长, 挥发油含量逐渐减小, 从等高线发现, 蒸汽处理时间较长时等高线较密, 说明这段蒸汽处理时间变化对挥发油含量影响较大。由于此等高线图较圆, 所以蒸汽压力和蒸汽处理时间两者的交互作用不显著。

图 7b 结果显示了蒸汽压力取中心水平时, 蒸汽处理时间和载料量对青花椒挥发油含量的交互作用。从响应面图可以看出, 载料量的变化引起响应面变化较平坦, 即青花椒挥发油含量随着载料量的增大而增大, 但是变化较缓慢。而随着蒸汽处理时间的变化, 响应面变化比较陡峭, 说明两者的交互作用中蒸汽处理时间相对于载料量而言居于主要方面; 等高线揭示了交互作用的规律, 图中等值线密的方向, 对应的坐标所表示的因素为交互作用的主要方面, 所以, 由图 7b 可见, 交互作用 X_1X_3 中影响优化值的主要方面是蒸汽处理时间 X_1 , 这与响应面揭示规律相同。

图 7c 显示了当蒸汽处理时间为 15s 时, 蒸汽压力与载料量对挥发油含量的交互影响。同样从响应面变化趋势和等高线图中等值线偏向方向可以看出, 交互作用 X_2X_3 影响挥发油含量的主要方面是蒸汽压力, 而且响应面坡度和等高线偏向方向揭示出这两者的交互作用较弱。

2.3 高温蒸汽热烫条件的优化及验证实验

通过 Design Expert 7.0.0 软件预测出青花椒高温蒸汽热处理工艺条件为蒸汽压力 0.33MPa、蒸汽处理时间 12.4s、载料量 2696g/m², 在此条件下响应面模型预测的挥发油含量为 0.41mL/20g。采用优化条件进行验证实验, 为了方便试验的进行, 将试验条件修正为蒸汽压力 0.35MPa、蒸汽处理时间 13s、载料量 2720g/m², 得到挥发油含量为 0.39mL/20g, 是预测值的 95.24%, 说明该模型可较好地反应高温蒸汽热处理工艺条件, 且由响应面分析法确定的热烫条件是可行的。

3 结 论

采用高温蒸汽短时烫漂青花椒时, 蒸汽压力、蒸汽处理时间、载料量 3 个因素对挥发油含量的影响都极显著, 影响的主次关系为蒸汽压力 > 蒸汽处理时间 > 载料量。响应面优化的最佳烫漂工艺条件为蒸汽压力 0.33MPa、蒸汽处理时间 12.4s、载料量 2696g/m²。将试验条件修正为蒸汽压力 0.35MPa、蒸汽处理时间 13s、载料量 2720g/m², 得到挥发油含量为 0.39mL/20g, 是预测值的 95.24%。

参考文献:

- [1] 陈炳金, 王明钊, 张洪渊, 等. 调味料栽培与加工技术[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1997: 102-103.
- [2] 陈治钢. 大有发展潜力的青花椒[J]. 四川农业科技, 2003(4): 13.

- [3] 张爱科. 青花椒的色素及其色泽劣变的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
- [4] 付陈梅. 花椒麻味物质的检测方法研究[D]. 重庆: 西南大学, 2004.
- [5] 卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995.
- [6] 郭君雅, 田呈瑞. 花椒开发利用的现状 & 前景分析[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(8): 167-169.
- [7] 马海燕. 冻前处理对速冻香菇和西兰花品质的影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [8] DOUGLAS C M. 实验设计与分析[M]. 汪仁官, 陈荣昭, 译. 北京: 中国统计出版社, 1998: 162.
- [9] 李合生, 孙群, 赵世杰, 等. 植物生理生化原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 134-261.
- [10] LICHANPORN I, SRILAONG V, WONGS-AREE C, et al. Postharvest physiology and browning of longkong (*Aglaia dookoo* Griff.) fruit under ambient conditions[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2009, 55(3): 294-299.
- [11] 商务部. SB/T 10040 — 1992 花椒[S].
- [12] JARD D, SHOEMAKER C F. HTST inactivation of peroxidase in a computer-controlled reactor[J]. *Journal of Food Science*, 1985, 50(3): 674-677.
- [13] 侯付景, 金春华, 董明敏, 等. 响应面分析法优化海地瓜酶解工艺及其抗氧化活性的研究[J]. *营养学报*, 2010, 32(3): 276-280.
- [14] 张玉香, 屈慧鸽, 杨润亚, 等. 响应面法优化蓝莓叶黄酮的微波提取工艺[J]. *食品科学*, 2010, 31(16): 33-37.
- [15] MURALIDHAR R V, CHIRTUNAMILA R R, MARCHANT R, et al. A response surface approach for the comparison of lipase production by *Candida cylindracea* using two different carbon sources[J]. *Journal of Biochemistry Engineering*, 2001, 9(1): 17-23.
- [16] 葛静微, 罗均, 李小定, 等. 响应面分析法优化血红素提取工艺[J]. *食品科学*, 2010, 31(8): 60-64.