

# 热风干制对红枣非酶褐变的影响

张宝善, 陈锦屏, 李慧芸  
(陕西师范大学食品工程系 陕西 西安 710062)

**摘 要:** 红枣在干制过程中易发生非酶褐变, 严重影响品质。本文研究了热风干制油枣时, 在不同烘干温度和时间条件下导致非酶褐变的主要物质的变化规律及与褐变的关系。结果表明, 随着干制温度升高, 时间延长, 枣肉的褐变度和 5-HMF 含量逐渐增加, 总糖、还原糖、抗坏血酸和氨基酸态氮逐渐减少; 在干制温度 70℃, 17 种游离氨基酸除 Thr、Ser、Glu 和 Pro 外, 其它氨基酸的含量均随时间的延长呈上升趋势。

**关键词:** 红枣; 热风干制; 非酶褐变

## Effect of Hot Air Drying on Nonenzymatic Browning of Chinese Jujube

ZHANG Bao-shan, CHEN Jin-ping, LI Hui-yun  
(Department of Food Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:** Chinese jujube is easy to occur nonenzymatic browning on hot-air drying, seriously affected its quality. The changes in main material of nonenzymatic browning in Chinese jujube-Youzao and relations with browning during different temperature and time with hot air drying were studied. The results showed that total sugar, reducing sugar, ascorbic acid and amino acid nitrogen gradually decrease with temperature increment, time extension and browning degrees of jujube and 5-HMF content increment. Other amino acids as necessary lengthen assumes the trend of escalation. Excepting Thr, Ser, Glu and Pro, 17 kinds of free amino acid content at 70℃ increase with time extension.

**Key words:** Chinese jujube; hot air drying; nonenzymatic browning

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)10-0139-04

红枣(*Zizyphus jujube* Mill), 富含营养, 具有诸多保健功能, 是大众喜爱的果实之一。近年来因红枣的经济价值逐步提高, 枣树种植对区域生态环境有明显保护作用等因素, 其栽培面积和产量逐年增加, 据统计 2005 年我国的枣树栽培面积已达 100 万亩, 红枣产量约 200 万吨, 现已成为诸多枣产区发展的支柱产业。

目前, 干制是红枣加工的最主要方法, 干制产品约占红枣加工品的 90% 以上。红枣在干制加工过程中易发生褐变, 但常常被忽视的问题是果肉的褐变, 它深深影响着干制品的品质。红枣褐变分为酶促褐变和非酶促褐变两类。笔者研究发现, 在干制过程中, 红枣中引起酶促褐变的主要酶类, 如多酚氧化酶、过氧化物氧化酶含量很少, 活性比较低, 整枣原料因热烘干作用, 氧含量少, 反应速度慢, 酶促反应导致的褐变程度远远低于非酶促褐变<sup>[1]</sup>。因此, 红枣干制的褐变主要是非酶褐变。本文结合生产, 采用常用的热风干制方法烘干陕北主栽品种油枣, 初步探索了干制过程中的油

枣中参与非酶褐变的主要物质的变化规律, 及其与非酶促褐变的关系, 为提高红枣干制品品质, 减轻其在干制中的褐变程度提供理论依据, 这对生产有一定的实践指导意义。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

油枣 2005 年 10 月 12 日采集于陕西省佳县, 采集后立即进行实验处理。

#### 1.2 仪器和设备

电热鼓风干燥箱 上海福玛试验设备有限公司; 78HW-1 恒温加热磁力搅拌器 杭州仪表电机有限公司; 电子天平 德国赛多利斯集团; UNIC02000 可见分光光度计 尤尼柯仪器有限公司; GS 自控高速组织捣碎机 盐城市试验仪器厂; SHB- 循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; PHS-3C 型 pH 计 上海雷磁仪器厂; 红枣连体型干制烘房(6 × 2.5 × 3.4 m<sup>3</sup>)<sup>[2]</sup>;

收稿日期: 2006-08-30

作者简介: 张宝善(1968-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为果品蔬菜加工。

Beckman121MB 氨基酸分析仪 德国。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 鲜油枣的营养成分测定

将采摘的油枣立即处理,测定与其非酶褐变相关的营养成分的含量。

#### 1.3.2 热风干制对油枣褐变度、5-HMF(5-羟甲基糠醛)、总糖、还原糖、抗坏血酸、氨基酸态氮和游离氨基酸的变化影响

将油枣平铺于烘盘上,置于烘房中热风干制,分别在温度为50、60、70、80和90℃下干制<sup>[2]</sup>,每隔一定时间测定油枣果肉的褐变度、5-HMF、总糖、还原糖、抗坏血酸、氨基酸态氮和游离氨基酸的含量。

### 1.4 测定方法

#### 1.4.1 可溶性固形物 手持糖量计法<sup>[3,4]</sup>。

#### 1.4.2 水分 常压干燥法<sup>[4]</sup>。

#### 1.4.3 还原糖和总糖 Fehling试剂直接测定法<sup>[3,4]</sup>。

#### 1.4.4 抗坏血酸 2,6-二氯酚靛酚滴定法<sup>[3]</sup>。

#### 1.4.5 氨基酸态氮 甲醛电位滴定法<sup>[4]</sup>。

1.4.6 褐变度 将样品充分研细,称取5g,用水定容至50ml,静止2h后,取测定样5ml,再加入95%的乙醇5ml,用离心机在7800×g下离心10min,用分光光度计在420nm处测定吸光度( $A_{420}$ ),用吸光度的大小直接表示褐变度<sup>[4,5]</sup>。

1.4.7 5-HMF 取枣肉20g研细,放入100ml容量瓶中,加水50ml,加2ml亚铁氰化钾溶液(15g/100ml)和2ml硫酸锌溶液(30g/100ml),定容并摇匀。静止3h,过滤,收集滤液。各取2ml滤液两份于试管中,再各加5ml对甲基苯胺溶液(6g/100ml),在一个试管中加1ml水并振摇,作空白溶液。在另一个试管中加1ml巴比妥酸溶液(0.5g/100ml),立即振摇,混匀后迅速把此溶液倒入比色皿中,于550nm处测定。再用5-羟甲基糠醛标准曲线计算样品中羟甲基糠醛的含量<sup>[3][5,6]</sup>。

1.4.8 游离氨基酸 将红枣切细,准确称量,加20ml 80%的乙醇研磨,浸提1h,过滤于蒸发皿中,滤纸用10ml 80%的乙醇洗涤2次,将过滤液于70℃水浴蒸干,用pH2.20的柠檬酸钠缓冲液溶解,高速离心获上清液。用Beckman121MB型氨基酸分析仪分析上清液。

以上各测定项目的数据均以干制前新鲜样品的重量(FW)为基准计算。

## 2 结果与分析

### 2.1 鲜油枣的营养成分

非酶褐变是一种极其复杂的化学反应过程,根据反应机制可分为4种类型:美拉德(Maillard)反应,VC及

抗坏血酸氧化分解,焦糖化反应和多元酚氧化缩合。在这些反应中还原糖、抗坏血酸、氨基酸等营养物质是必须的、也是最易参加反应的前提物质,其含量和活性决定了非酶褐变的程度和反应速度<sup>[7-9]</sup>。笔者测定了新鲜油枣与非酶褐变的几种主要物质,结果见表1。从表1可知,油枣与苹果、桃等其它常见水果相比,富含参加非酶褐变的反应底物,特别是还原糖、抗坏血酸和氨基酸态氮。因此,在热风干制过程中更易发生褐变。

表1 油枣主要营养成分含量  
Table 1 Content of main nutriment of Youzao

水分 (%)	可溶性固形物 (%)	总糖 (%)	还原糖 (%)	抗坏血酸 (mg/100g)	氨基酸态氮 (%)	总酸 (%)
62.63	36.9	35.28	24.18	196.92	0.18	0.71

### 2.2 热风干制对油枣褐变度变化的影响

新鲜、成熟的油枣果肉呈白色或黄白色,随着干制时间的延长、水分的减少,果肉开始变软,色泽逐渐加深。在不同温度和时间下干制油枣,测定果肉的褐变度,结果见图1。

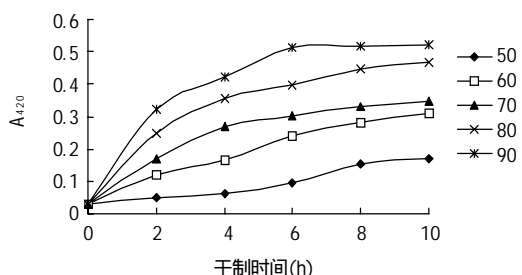


图1 热风干制对油枣褐变度的影响

Fig.1 Effect of hot air drying on the browning degree of Youzao

从图1可知,油枣的褐变度与热风干制温度和时间呈正相关,热风干制温度越高、时间越长,油枣果肉的褐变度越高。在50℃干制,烘干时间低于6h时,褐变度值的变化很小,烘干时间超过6h,褐变速率增长较快;在60℃时,褐变度值呈线性增长;在70、80、90℃时,褐变度值起始增长速率较快,到干制后期,变化速率较慢,如在90℃干制6h时,褐变度值为0.515,干制10h为0.522,只增加了0.003,说明高温干制枣肉褐变前期速度较快。

### 2.3 热风干制对油枣5-HMF变化的影响

新鲜红枣果肉的含酸量为0.71%,pH值<5.5,呈弱酸性,根据Hodge的非酶褐变反应历程,在酸性或弱酸性条件下,5-HMF是非酶褐变反应产生的最重要、也是最主要的中间产物之一,其生成量的大小决定了整个褐变的反应速度,因此,常将其作为非酶褐变程度的评价指标。油枣在不同温度下干制,5-HMF的变化

见图2。图2表明,干制温度相同时,5-HMF的含量与干制时间的延长呈正相关,50、60、70℃时,5-HMF含量呈线性增长,80、90℃时,5-HMF含量起始时间内增长速度较快,到6h之后,5-HMF含量增长的速度减慢;干制时间相同时,5-HMF含量与干制温度的升高呈正相关,干制温度越高,5-HMF含量亦越高。

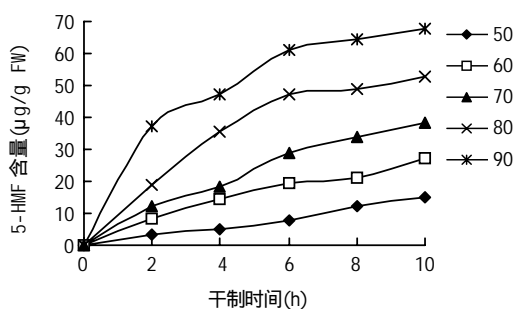


图2 热风干制对油枣5-HMF变化的影响

Fig.2 Effect of hot air drying on 5-HMF variation of Youzao

结合图1和2分析,可知红枣在干制过程中,褐变度的变化完全与5-HMF呈正相关,随着干制温度的升高、时间的延长,褐变度和5-HMF同时增加。

#### 2.4 热风干制对油枣糖含量变化的影响

油枣热风干制,其总糖和还原糖的变化见图3和图

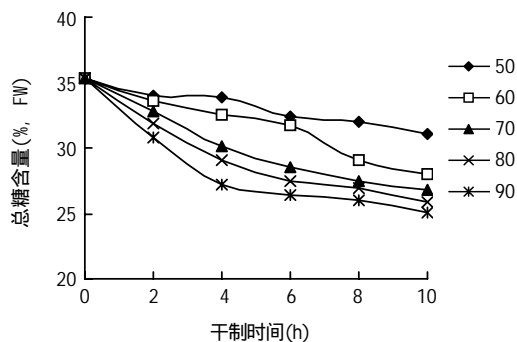


图3 热风干制对油枣总糖变化的影响

Fig.3 Effect of hot air drying on total sugar variation of Youzao

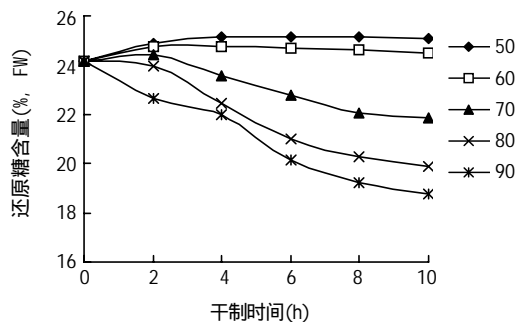


图4 热风干制对油枣还原糖变化的影响

Fig.4 Effect of hot air drying on reducing sugar variation of Youzao

4。由图3表明,在整个干制过程中,总糖含量都呈下降趋势,烘干温度越高,损失量越大。由图4表明还原糖除在50℃和60℃下干制,前期含量略有增加,中后期呈下降趋势外,其它均随时间的延长含量逐渐下降。在干制过程中糖的损耗与非酶褐变密切相关。红枣富含糖类和有机酸物质,特别是低聚糖,干制时在热、酸的作用下,糖更多的分解为六碳糖和五碳糖一类的还原性糖,再与氨基酸结合,进行Maillard反应产生糠醛和HMF,最终形成类黑色素,致使糖类物质在红枣干制时总量下降,色泽加深,产品的感官品质及营养质量降低,非酶褐变反应速率随着干制温度的升高和干制时间的延长而加剧。笔者认为,在低温下干制红枣,糖的损耗主要是Maillard反应的结果,高温(>70℃)干制,糖损耗是Maillard反应和焦糖化反应的综合结果。

#### 2.5 热风干制对油枣抗坏血酸变化的影响

VC在热的作用下极易氧化分解,可与氨基酸反应生成红色素及黄色素,致使果肉褐变。油枣热风干制,VC的变化如图5所示。虽然红枣富含VC,但在干制过程中,极不稳定,损失严重,90℃干制2.5h和80℃干制3.5h几乎全部损失。伴随着VC的减少,枣肉褐变,色泽加深。

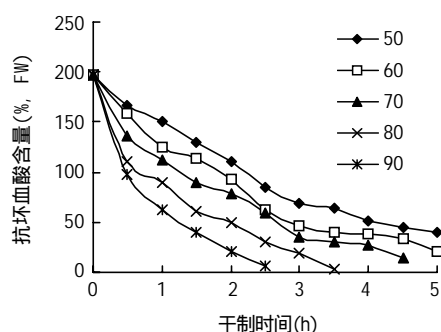


图5 热风干制对油枣VC变化的影响

Fig.5 Effect of hot air drying on ascorbic acid variation of Youzao

#### 2.6 热风干制对油枣氨基酸态氮和游离氨基酸变化的影响

非酶褐变的Maillard反应、抗坏血酸褐变和多元酚缩合都需要游离氨基酸的参与。为了进一步探索红枣非酶褐变反应的影响因素,在不同的温度和时间下干制油枣,检测其氨基酸态氮和游离氨基酸的含量,结果见图6和表2。从图可知氨基酸态氮的变化同糖类、抗坏血酸的变化一样,干制温度越高、时间越长,其损失量越大,褐变程度越严重,90℃油枣比50℃干制2h损失了0.031%,褐变度值从0.03增大至0.52,增加了约16倍。从表2可知,除少数酸性氨基酸,如:Ser和Glu随干制时间的延长含量减少,绝大多数游离氨基酸随干制时间的延长呈增加趋势。在干制过程中游离氨基

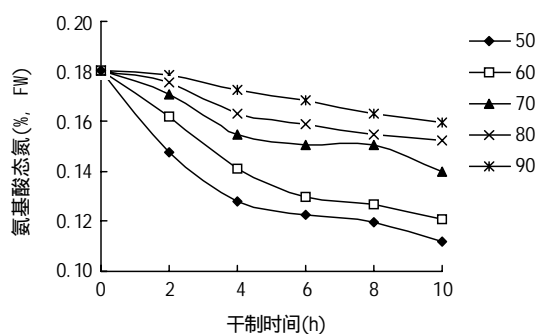


图6 干制对油枣氨基酸态氮变化的影响

Fig.6 Effect of hot air drying on amino acid nitrogen variation of Youzao

表2 70 °C热风干制对油枣氨基酸变化的影响

Table 2 Effect of hot air drying on free amino acid variation of Youzao

氨基酸	鲜枣含量 (mg/100g FW)	干制 4h 含量 (mg/100g FW)	干制 8h 含量 (mg/100g FW)
Asp	16.74	17.95	23.47
Thr	未检出	未检出	未检出
Ser	74.45	51.20	45.60
Glu	91.58	6.98	6.00
Pro	496.5	421.5	503.22
Gly	0.869	1.705	2.12
Ala	6.300	6.82	5.87
Cys	未检出	0.225	0.45
Val	1.336	4.60	12.14
Met	未检出	26.29	45.20
Ile	1.281	17.55	10.25
Leu	1.281	16.70	51.18
Tyr	1.281	20.24	20.60
Phe	未检出	10.01	15.85
Lys	1.281	6.16	6.79
His	1.281	5.20	7.25
Arg	6.045	7.24	7.94

酸不但没有减少,反而增加,原因可能是红枣中的蛋

白质或结合态氨基酸降解的结果。果肉游离氨基酸的增加,更进一步促进了非酶褐变的反应,且随着干制温度的升高,时间的延长,褐变速度加剧。

### 3 结 论

3.1 新鲜油枣富含参与非酶褐变的反应物,如还原糖、抗坏血酸和氨基酸态氮等。

3.2 随着干制温度升高,时间延长,枣肉的褐变度和5-HMF含量逐渐增加,总糖、还原糖、VC和氨基酸态氮逐渐减少;干制温度越高,时间越长,它们的变化量越大。因此,油枣干制时,干制温度不宜过高。

3.3 在70 °C干制油枣,17种游离氨基酸的变化规律是除Thr和Pro外,氨基酸Ser、Glu含量随干制时间延长而减少,其它氨基酸的含量均呈上升趋势。

### 参考文献:

- [1] 张百刚. 红枣多酚氧化酶(PP0)特性及抑制其酶促褐变的研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2006. 21-37.
- [2] 陈锦屏. 红枣烘干技术[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1998. 15-80.
- [3] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 17-100.
- [4] 黄伟坤. 食品检验与分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1989. 29-104.
- [5] Garza S, Ibarz A, et al. Nonenzymatic browning in peach puree during heating[J]. Food Research International, 1999, 32: 335-343.
- [6] 李良, 孟淑洁, 陈晓云. 水果蔬菜及其制品中羟甲基糠醛测定的研究[J]. 辽宁农业科学, 2002, (4): 12-14.
- [7] 马霞, 王瑞明, 等. 果汁非酶褐变的反应机制及其影响因素[J]. 粮油加工与食品机械, 2002, (8): 46-48.
- [8] Martins S I F S, Jongen W M F, et al. A review of Maillard reaction in food and implication to kinetic modelling[J]. Trends in Food Science and Technology, 2001, (11): 364-373.
- [9] Burdurlu H S, Karadeniz F. Effect of storage on non - enzymatic browning of apple juice concentrates[J]. Food Chemistry, 2003, 80: 91-97.



## 荷兰制造商推出用于方便食品包装的包装盒

荷兰制造商RPC Bebo公司最近推出了两款方便食品加热用Re228和Re171 Comfort包装盒。这两款包装盒可以

用在微波炉中加热方便食品,提高了消费者在加热方便食品时的安全性。

目前,许多制造商在产品包装设计时都希望体现更多的便利性,比如采用导热性能差的材料,用来包装那些外带的

热食品和饮料。这些包装产品的开发可以推动更多新型食品出现在方便食品的市场。RPC Bebo公司开发的这两款产品采用的是聚丙烯材料,对食品包装来说具有可冷冻、可密封和安全性等特点。该产品完全可以抵抗微波辐射,可在普通的烤箱中承受高达110 °C的高温。

该产品在尺寸上符合目前方便食品的尺寸,但是高度可以根据具体的产品进行定制。这样食品制造商在无须对生产线进行调整的情况就可以轻易地选择使用这两款产品。据介绍,该产品可以根据产品的不同需求提供单隔间或多隔间。最初的生产将有一到三隔间三种。