

的影响。用明胶-戊二醛交联的三组,发酵速度大大减慢,与未交联的相应组比较,达到前酵要求,对照组发酵速度慢了近10小时,添加增

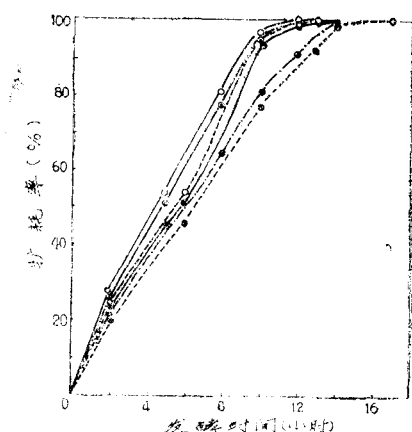


图4. 增强剂和增活剂对固定化酒精酵母发酵速度的影响

- 对 照
- 甾醇1+吐温
- 甾醇1+不饱和醇酸
- 对照+明胶-戊二醛
- 甾醇1+吐温+明胶-戊二醛
- 甾醇1+不饱和脂肪酸+明胶-戊二醛

活剂的两组慢了14个小时多。在交联的三组中,添加增活剂的两组都比对照组发酵速度快1~2小时,其中添加吐温的比添加不饱和脂肪酸的好。以上说明,增活剂确能减轻戊二醛的有害作用。

增强剂对固定化酒精酵母发酵速度的影响(图4),似乎不如啤酒酵母明显,经明胶-戊二醛交联的三组,其发酵速度略低于未交联的相应三组。

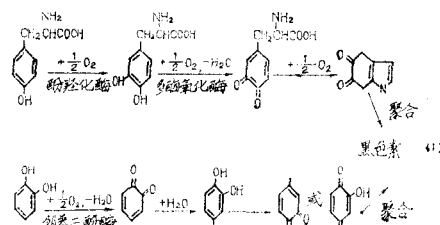
## 参 考 文 献

- [1] 张晋华等:食品工业科技,5,41-43,1988.
- [2] 袁晓雄:食品科学,10:8-10,81987.
- [3] 无锡轻工业学院等合编:微生物学,轻工版,1985, P.461-465.
- [4] Somogyi, M.: J. Biol. Chem., 195: 19-23, 1952.
- [5] Nelson, N.: J. Biol. Chem., 153: 375-381, 1944.
- [6] 王福荣:白酒生产分析检验,轻工版, pp.34-41.
- [7] Wada, M. et al.: European J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 10: 275-287, 1980.
- [8] 杨伯华等:食品与发酵工业,1:14-18,1988.

# 以基质络合化法防止果蔬酶促褐变的研究

吉林职业师范学院 侯金铎 白宝兰

酶促褐变是果蔬在受到损伤时,组织被暴露于空气中,自身所含有的酚类基质被酚酶所催化与 $O_2$ 发生氧化还原反应而醌式化,再经过一系列的反应而聚合成黑色素的过程。这种使食品色泽变褐的现象给果蔬的贮藏与加工带来十分不利的影响,所以人们对防止酶促褐变方法的研究也极为重视。目前学术界对酶促褐变的机理已经有了清楚的认识,下面是以L-酪氨酸与邻苯二酚为基质的反应模式。



从上述反应过程可以看出,醌式形成之后系列反应就不需要酶促也很少需要氧气了,而

是自动地进行下去直至黑色素的生成。所以研究防止酶促褐变的方法时,专家们把注意力多集中于酶促或者是需氧阶段,因为醌式形成后反应就难以控制了。目前在食品工艺中已采用的方法可分为三大类十余种。第一大类是从抑制多酚氧化酶的活性上下功夫,方法有加热、SO<sub>2</sub>熏蒸或亚硫酸盐水溶液浸渍、加有机酸、加食盐水。第二大类是隔绝氧气,有水浸、减压或置换气体、糖渍等方法。第三大类是从改变基质的结构与性质入手,如基质甲基化法。这些方法中以基质甲基化法的综合效果最好,它的抑制机制是使果蔬组织内的酚类甲基化,从而生成难于接受酚酶催化作用的新型结构物质。这种方法对食品的色泽、风味、组织状态几乎无影响,而其他的方法则或多或少会给食品的营养价值、风味、口感等带来损害,所以从改变基质结构入手研究防止酶促褐变的方式是可取的。由于基质甲基化方法目前所用的抗褐变剂是S-腺苷基蛋氨酸,以它作为甲基的供体,这样从经济上考虑,该法推广的可能性不大,因为上述抗褐变剂比较昂贵。

我们从基质甲基化的方法中得到启示,研究了基质络合化防止果蔬酶促褐变的方法,经过多次实验找到了几种效果可靠、价格便宜、符合食品卫生法规的抗酶促褐变试剂。我们的具体做法是,以白质的马铃薯切片试材(2cm×1cm×0.1cm,长×宽×厚),以合适的硼化物、铝化物、锌化物为抗酶促褐变试剂,配成浸渍液,做了以下三方面实验。

### 一、硼酸及其盐类的浸液对果蔬酶促褐变的抑制能力

取低浓度的硼酸、四硼酸钠溶液,四硼酸钠与Vc(0.2%)和Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(0.02%)的两种混合液。以这四种溶液为浸渍液浸渍上述试样,一定时间后取出用清水洗涤,观察马铃薯组织切片的颜色以及置空气中两小时后的色泽变化,同时用72分光光度计测定浸液的消光度A(420纳米),以验证上述试剂的抗酶促褐变的

能力。并且把实验记录列于表1,还根据表1的结果绘制出图1供分析用。

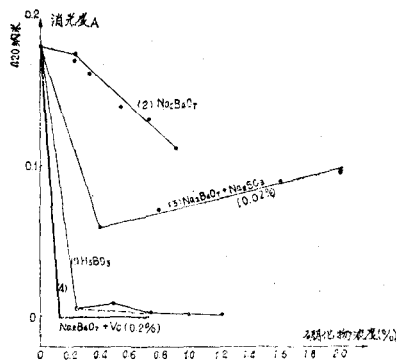
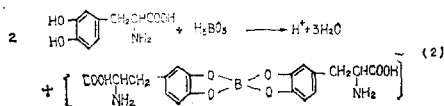


图1. 硼化物酚浓度与浸液消光度A的关系

分析表1与图1可以明显看出①、④组的效果好,②③组的效果差。在分析产生上述结果的原因时,首先应该指出的是在混合浸液中加入Vc(0.2%)、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(0.02%)并不能起到完全防止酶促褐变的效果,虽然它们本身也是抗酶促褐变试剂。因为它们的有效浓度分别是1%、0.1%,而我们采用的浓度要小得多。它们在本次实验中对效果的作用主要是调节pH值,如使③处于碱性而使④处于酸性。其次在理论上解释上述实验结果时,主要应弄清两个问题。第一是硼化物中真正起抗褐变作用的物质是什么?反应机制如何。第二应认真分析反应环境、特别是浸液的酸碱性对试剂抗褐变能力的影响。我们认为真正具有抗褐变能力的物质是硼酸,其反应机制如下式:即多酚类基



质在转化成醌式之前,由于与硼酸发生上述的络合反应,生成以硼原子为形成体,多酚类基质为配位体的络离子,使得酚酶难以催化,从而终止了酶促褐变反应。为了确保浸液中硼酸的存在,保持浸液的偏酸性环境是十分重要的。上述实验总的结论应该是随着硼化物浓度的提高,浸液的抗酶促褐变能力也应愈强。但是其

表 1

实 验 组	序 号	浸液中硼化物	浸液 pH值		试样浸10小时后浸 液的消光度A (420纳米)	试 样 的 色 泽 及 变 化	
		浓 度 (%)	新配	浸10小时后		刚 取 出 时	置空气中2小时后
空 白		自 来 水		6~7	0.180	从四角起表面有褐变	褐变加深
硼 酸 浸 液 ①	1	0.25	6	6	0.006	表面呈白色, 无褐变	基本无变化
	2	0.50	6	7	0.008	表面呈白色, 四角发暗	基本无变化
	3	0.75	6	5~6	0.002	表面洁白, 无褐变	基本无变化
	4	1.00	6	5~6	0.000	表面洁白, 无褐变	基本无变化
	5	1.25	6	5~6	0.000	表面洁白, 无褐变	基本无变化
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 浸 液 ②	1	0.23	8	8	0.175	从四角起表面有褐变	褐变加深
	2	0.34	8	9	0.162	从四角起表面有褐变	褐变加深
	3	0.54	9	9	0.140	四角稍有变色	局部褐变加深
	4	0.72	9	9	0.132	四角稍有变色	局部褐变加深
	5	0.90	9	9	0.113	四角稍有变色	局部褐变加深
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 和0.02% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 混合浸液 ③	1	0.40		8	0.060	四角稍有变色	褐变明显加重
	2	0.80		8	0.070	四角稍有变色	褐变明显加重
	3	1.20		9	0.080	四角稍有变色	褐变明显加重
	4	1.60		9	0.090	四角稍有变色	褐变明显加重
	5	2.00		9	0.095	四角稍有变色	褐变明显加重
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 和0.2%的 Vc混合浸 液 ④	1	0.14		5	0.000	表面洁白色, 无褐变	基本无变化
	2	0.29		5	0.000	表面洁白色, 无褐变	基本无变化
	3	0.43		5~6	0.000	表面洁白色, 无褐变	基本无变化
	4	0.57		6	0.000	表面洁白色, 无褐变	基本无变化
	5	0.75		6	0.000	表面洁白色, 无褐变	基本无变化

中③很反常, ①也有一个反常点2。这些均可通过以上两点得到解释。四硼酸钠浸液之所以具有抗褐变能力, 主要是因它的水解造成的, 在稀溶液中的最终产物是NaOH和H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 而硼酸在水中的电离又很特殊, 具体如下式:

$$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$$
, 当浸液处于碱性时, 按化学平衡移动的基本原理, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>就会大量的转化成[B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>离子, 从而失去了与多酚类基质络合的能力。所以随着pH值是7或者超过7时, 试剂的抗褐变效果就明显地下降了。同理也可以解释②③效果差的原因。

硼化物做为食品添加剂在世界上某些国家如日本、巴西、沙特阿拉伯等已使用多年, 但

是在1985年第十八届CCFA(隶属于FAO/WHO、CAC的食品添加剂委员会)组织的年会上, 硼化物已被列在表C<sub>1</sub>上, 认为是不安全的建议禁止使用的添加剂, 所以硼化物做为抗酶促褐变试剂在实际中的推广价值是极有限的。

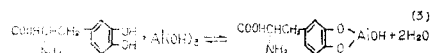
## 二、铝化物做为抗酶促褐变试剂的实验

Al(OH)<sub>3</sub>属于两性氢氧化物, 其酸的形式H<sub>3</sub>AlO<sub>3</sub>与H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>极为相似, 而且又同属一族。Al<sup>3+</sup>(硫酸铝、乙酸铝等)在水溶液中水解的趋势又较大, 所以我们选择了Al(OH)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的浸液, 做了与硼化物类似的实验。实验的数据和现象记录在表2。

表 2

实 验 组 别	序 号	铝化物在 浸液中含 量 (%)	pH 值	试样浸渍10小时后浸液 的消光度 A(420纳米)	试 样 的 色 泽 及 其 变 化	
					刚取出后洗涤	置空气中2小时后
空 白		自 来 水	6~7	0.180	从四角起有褐变	褐变加深
Al(OH) <sub>3</sub> (S) +蒸馏水 ①	1	0.25	6~7	0.000(过滤液)	白色无褐变	基本无变化
	2	0.57	6~7	0.000(过滤液)	白色无褐变	基本无变化
	3	0.87	6~7	0.000(过滤液)	白色无褐变	基本无变化
新配制的 Al(OH) <sub>3</sub> 溶胶②	1	0.26	7		比本色稍白无褐变	基本无变化
	2	0.15	7		比本色稍白, 无褐变	局部有褐变
	3	0.10	7		比本色稍白, 无褐变	局部稍发暗
新配制的 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 溶液 ③	1	0.80	4~5	0.003	局部稍显褐变	基本无变化
	2	1.00	4~5	0.003	局部稍显褐变	基本无变化
	3	1.20	4	0.001	白色、无褐变	基本无变化
	4	1.50	4	0.000	洁白色、无褐变	基本无变化
	5	1.70	4	0.000	洁白色、无褐变	基本无变化

我们认为铝化物抗酶促褐变的物质是  $\text{Al}(\text{ON})_3$ ,  $\text{Al}^{3+}$  是通过水解生成了  $\text{Al}(\text{OH})_3$  而具有抗褐变能力的。反应机制如下: 实验的结



论是采用含量为 0.25% 的  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{S})$  与水的多相体系, 可以很好地防止酶促褐变。上述反应可以在中性或稍偏酸的环境中进行, 如果浸液呈碱性, 则  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  使  $\text{Al}(\text{OH})_3$  失去络合多酚类的能力, 抗褐变

的效果就会很差。道理与硼化物相似。

### 三、锌化物做为抗酶促褐变试剂的实验

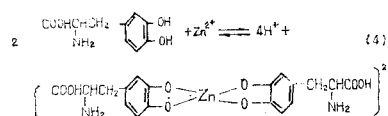
选择锌化物(如  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) 的出发点是因为  $\text{Zn}^{2+}$  具有络合能力, 而且它的 d 电子层呈全充满结构, 这样它就不含有易被可见光激发的自旋平行的 d 电子, 因此也就避免了它与多酚类络合时产生有色物质而影响试样的色泽。我们用  $\text{ZnSO}_4$  和  $\text{ZnCl}_2$  溶液做浸液, 做了与硼、铝化物类似的实验, 结果与数据列于表 3。

表 3

实验组	序号	浸液浓度 (%)	pH 值	试样浸渍 10 小时后浸液的 A(420 纳米)	试样的色泽及其变化	
					刚取出洗涤后	置空气中 2 小时后
空白		自来水	6~7	0.180	从四角起有褐变	褐变加深
ZnCl <sub>2</sub> 浸液 I	1	0.70	4	0.000	明亮的雪白色	基本无变化
	2	1.00	4	0.000	明亮的雪白色	基本无变化
	3	1.30	4	0.000	明亮的雪白色	基本无变化
	4	1.50	4	0.000	明亮的雪白色	基本无变化
ZnSO <sub>4</sub> 浸液 II	1	0.10	5	0.001	明亮的雪白色	基本无变化
	2	0.20	5	0.001	明亮的雪白色	基本无变化
	3	0.30	4	0.000	明亮的雪白色	基本无变化
	4	0.40	4	0.000	明亮的雪白色	基本无变化
	5	0.50	4	0.000	明亮的雪白色	基本无变化

注: 以上各表中 A 值的小数点后第三位系估值

$\text{Zn}^{2+}$  抗酶促褐变的反应机理不如  $\text{H}_3\text{BO}_3$  与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  那么确实, 因为反应 (2)、(3) 已得到过学术界的确认, 在化学参考书中可以查到, 但是  $\text{Zn}^{2+}$  的反应机制存在着两种可能, 即络合剂多酚类用那两个官能基团与  $\text{Zn}^{2+}$  络合的问题。我们倾向于下面的络合机制: 当然



—NH<sub>2</sub> 与 —COOH 和  $\text{Zn}^{2+}$  络合的可能性也是存在的, 但是从浸液酸碱性考虑, 在酸性的浸

液中多酚类的—OH尚能稳定，而多酚类的氨基—NH<sub>2</sub>则成为H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>的基团，使其做为络合剂基团的趋势变小，即N原子提供电对的能力变小，所以在基质络合化时应该是—OH与Zn<sup>2+</sup>作用。采用Zn<sup>2+</sup>做为抗酶促褐变浸剂的突出特点是有效浓度低(0.1%)、效果好，在某种程度上增进了食品的色泽。

#### 四、Al(OH)<sub>3</sub>、Al<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>做为抗酶促褐变试剂的可行性探讨

我们把二、三两个实验的数据绘于图2，以便于在探讨中进行比较。从图2中我们可以清楚

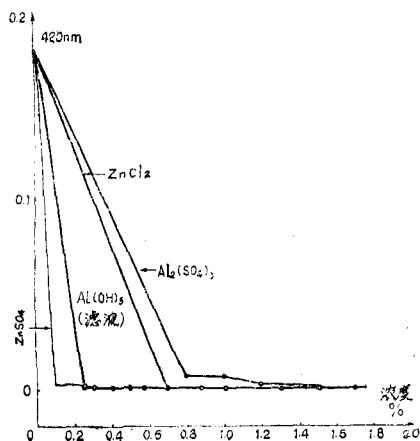


图2. 铝、锌化合物浓度与A的关系

地看到，以铝和锌的化合物去络合基质多酚类来防止酶促褐变的效果是明显的。从食品卫生法规的角度来考虑，其推广的可能性及前景也是广阔的。铝化物如明矾、硫酸铝等被CCFA组织列在A表，认为是毒理学资料清楚的安全的食品添加剂。我们使用的浸液含铝量又很低，如果我们所设计的工艺程序是浸渍后再用清水漂洗，然后调pH值至7，那么试样中非反应性铝的附着留量即可清除。反应性铝残留量可根据试样中基质多酚类的百分含量，络合反应式(3)、(4)试样表层反应体积与总体积的比值估算出来。例如我们取试样中多酚类(酪氨酸)含量为0.06%， $V_{表}/V_{总} = \frac{1}{10}$ ，则按反应

式(3)得估算出铝在试样中的残留量最高也不会超过10ppm。同理，我们估算出锌在试样中的残留量也低于15ppm。此值小于我国食品营养强化剂的添加标准(20~1000mg/kg)。另外，锌还是人体内许多酶的激活剂，而且与RNA、DNA聚合酶的活性关系密切。含锌食品又是目前新研制的保健食品之一，具有开发智力、医疗疾病的功效。所以锌化物做为抗酶促褐变试剂不但效果好，而且综合性的效益也是不容忽视的。

综上所述，我们认为以基质络合化的方法来防止果蔬的酶促褐变是可行的。其中用药剂量小、药品价格便宜、效果好、卫生安全、具有综合效益等特点是其他抗褐变剂所没有的，是一种很有前途的防酶促褐变方法，今后必将得到食品工业界的重视和应用。

#### 参 考 资 料

- [1] 徐光宪编：物质结构，高等教育出版社 1962年。
- [2] 大连工学院编：无机化学，高等教育出版社 1982年。
- [3] 陈寿椿编：重要的无机化学反应，上海科技出版社，1982年。
- [4] 沈仁权编：基础生物化学，上海科技出版社，1983年。
- [5] 黄伟增编：食品检验与分析，轻工业出版社，1988年。
- [6] 天津、无锡轻院编：食品工艺学上册，轻工业出版社，1987年。
- [7] 黄梅百编：食品色香味化学，轻工业出版社，1987年。
- [8] [日]食品科学手册编委会：食品科学手册，轻工业出版社，1989年。
- [9] [日]川田十三夫编：最新食品卫生学，轻工业出版社，1988年。
- [10] 黄梅百编：食品化学，人民出版社，1986年。
- [11] 马同江编：食新编品添加剂手册，农村读物出版社，1990年。
- [12] 高万英编：饲料加工技术手册，农村读物出版社，1984年。
- [13] 武汉医学院编：营养与食品卫生学，人民卫生出版社，1985年。
- [14] [日]武内忠男编：新酶组织化学，人民卫生出版社，1983年。
- [15] [日]太田静行编：食品调味论，中国商业出版社，1989年。
- [16] [美]J·C·约翰逊编：新食品添加剂，中国商业出版社 1990年。
- [17] [美]R·J·惠斯特编：淀粉的化学与工艺学，中国食品出版社，1987年。
- [18] 天津进出口商检局编译：各国食品添加剂，天津科学出版社，1989年。
- [19] 食品卫生法规汇编：吉林省卫生厅印，1985年。