

切分果蔬的酶促褐变抑制

黄光荣, 陈 劼

(浙江科技学院 生物与化学工程学系, 浙江 杭州 310012)

摘 要: 介绍了切分果蔬酶促褐变的基本原理、影响因素, 得出了酶促褐变的抑制方法。

关键词: 切分; 蔬菜; 水果; 酶促褐变; 多酚氧化酶

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-7680(2002)01-0021-05

切分果蔬(fresh-cut)又名半处理果蔬或轻度加工果蔬(minimally processed fruits and vegetables), 为一新兴食品工业, 21 世纪 50 年代源于美国当时大部分供应团体及速食业。由于其新鲜、方便、营养、无公害等特点, 近年来切分果蔬消费增加相当快, 在美国切分果蔬的销售额从 1994 年的 8.9% 上升到 1999 年的 25.8%, 销售额也从 1994 年的 5.2 亿美元上升到 1999 年的 19 亿美元^[1]。在我国切分果蔬则属刚刚起步阶段。美国农业部(USDA)把切割果蔬定义为: 采后物理性状改变, 但到达消费者手中必须是新鲜的果蔬。尽管不同学者对切割果蔬的定义不十分一致, 但其基本意义都一样即果蔬采后经清洗、去皮、切割或切片、修整、包装而成, 具有新鲜果蔬的品质, 为消费者提供新鲜、安全和营养的需要^[2]。

但在切分果蔬的加工和贮藏过程中存在两个问题, 即: 一是在去皮和切分加工过程中会损伤果蔬组织而使原本互相隔离的多酚氧化酶与酚类物质相互接触, 发生酶促褐变而产生令人不愉快的褐色; 二是果蔬组织的损伤导致果蔬呼吸加强, 相对于未加工果蔬而言加速了营养物质的消耗与果蔬的成熟和衰老, 因而腐烂也会加快。亚硫酸盐对于果蔬的酶促与非酶促褐变的抑制效果明显。但是由于亚硫酸盐对人体的毒害作用很大, 近年来美国 FDA 已限制了其使用范围与使用量, 其他国家也相继限制了其在食品中的使用。因而近年来对低毒害作用的亚硫酸盐的替代褐变抑制剂进行了大量的研究。本文就此方面进行了综述。

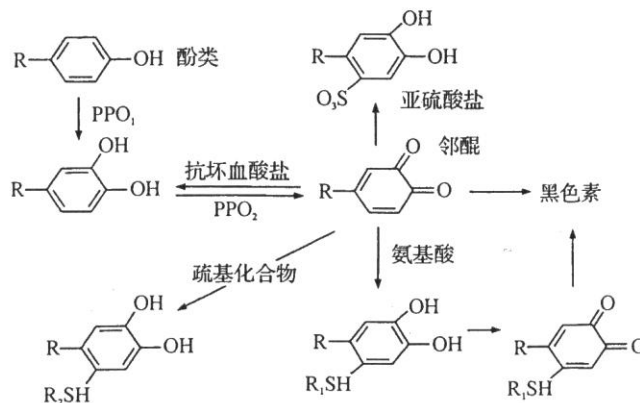
1 影响酶促褐变的因素

发生酶促褐变必需具备氧气、酶、铜离子和底物的条件下。在切分果蔬中酶促褐变最重要的酶是多酚氧化酶(Polyphenol oxidase: PPO), 它是催化切分果蔬表面多酚类物质氧化反应生成褐色物质的酶的总称。去皮和切分是切分果蔬加工的两个关键操作, 在此操作过程中果蔬组织细胞受到损

收稿日期: 2001-09-20

作者简介: 黄光荣(1974-), 男, 湖南祁阳人, 浙江科技学院生物与化学工程学系讲师, 主要从事食品生物化学、农副产品加工与保鲜方面的教学与科研。

伤,酚类物质(酶促褐变反应的底物)流到切分果蔬表面与氧化酶接触,当有氧气存在时酚类物质在氧化酶的作用下氧化迅速褐变生成邻醌,后者快速聚合成褐色或黑色的色素,如黑色素反应原理图如下^[3]:



黑色素反应原理图

酶促褐变或切分果蔬表面的变色非常迅速,甚至在 0.5 h 内便可完成.例如在土豆加工业中通常会在去皮之后延期 1 h~7 d,在这之前如果不采取措施,去皮后的土豆会很快变色.决定切分果蔬酶促褐变最主要的因素是多酚氧化酶的活性和酚类物质的浓度,同时组织环境的 pH、温度和氧气也对酶促褐变有决定作用.多酚氧化酶的最适 pH 随酶的来源和底物在一个较大的范围内变化.在大部分情况下多酚氧化酶的最适 pH 在 4~7 之间,用酸把环境的 pH 调整到 ≤ 4 便可控制酶促褐变,但有时酸度太低会影响口味.多酚氧化酶对温度的稳定性随其来源而不一样,此酶对热相对比较稳定,在 80 ℃ 时其活性完全被破坏.如果用加热的方法来钝化多酚氧化酶的活性通常要在 50 ℃ 以上,然而如此高的温度可能会使果蔬组织软化及发生变色或风味改变.

1.1 原料的影响

通过选择适当的品种和农业技术可以降低果蔬在加工贮藏时的酶促褐变,切分果蔬的褐变受果蔬采前采后多种因素的影响.如在品种方面,已经有报道通过选育品种可减轻土豆加工的褐变,因为不同品种的土豆其成分不尽相同.然而由于化学肥料的使用可能会掩盖品种的差别.采后技术的应用如包装、气调贮藏等对控制土豆的酶促褐变起到重要的作用.有研究结果表明,并非所有的蔬菜水果品种都适合于加工切分果蔬,正确选择品种对胡萝卜、土豆、青萝卜、洋葱等尤为重要^[4].Weller 的研究表明,选择 4 个耐褐变品种的阳桃在切分、包装后于 4.4 ℃ 贮藏 4 周后褐变仍然很低^[5].

1.2 加工的影响

加工之前的正确贮藏与细心修整对果蔬品质保持是非常重要的.有些果蔬,如土豆、胡萝卜、苹果在加工之前需要去皮.去皮的方法有多种,在工业上常用机械(如旋转金刚砂圆桶)、化学或高压蒸汽的方法来去皮.去皮时应尽量柔和,最佳的去皮方法是用利刀手工去皮.Ahvenainen 研究发现用金刚砂去皮机器比利刀手工去皮的土豆褐变要严重得多^[6],若用金刚砂去皮机器,则必需使用褐变抑制剂,而手工去皮则仅需清水冲洗.Sapers、Gunes 等人的研究也得出了相似的结论^[7,8].切片土豆的品质控制要比整个土豆去皮难得多,整个土豆去皮在无化学褐变抑制剂的情况下可贮藏 7d^[6],而切片土豆若无褐变抑制剂则无法保藏^[9].又如莴苣的贮藏也与加工方法有很大的关系,用利刀手工切片的莴苣的贮藏期几乎是用利刀砍碎的莴苣的 2 倍.

2 酶促褐变的抑制方法

从理论上讲,果蔬的多酚氧化酶引起的酶促褐变可以通过加热钝化酶、去除一个或几个底物(O_2 和多酚类物质)、降低 pH 至 2 或以下、添加 PPO 抑制剂或黑色素形成的抑制剂等方法来加以控制。目前已知的 PPO 抑制剂有很多种,但真正有潜力能替代亚硫酸盐的不多。抑制褐变最有吸引力的方法要算是用天然的方法了,如利用色拉酱的几种成分进行互相抑制。如菠萝汁对苹果切片的酶促褐变有很好的抑制作用;蜂蜜中分子量大于 600 的某些多肽对白葡萄及一些水果切片的 PPO 酶有很好的抑制作用。在去皮前进行热处理($15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 周)对土豆褐变有很好的抑制作用,这主要是因为热处理降低了其糖含量。

2.1 化学方法

近年来对褐变抑制作用研究得最多的亚硫酸盐替代品算是抗坏血酸。它对酶促褐变有较好的抑制作用,主要是由于它能将还原成酚类化合物,从而阻止了黑色素的形成。但如果抗坏血酸被氧化成脱氢抗坏血酸(DHAA),则酚类物质同样可以积累而形成黑色素。如用热抗坏血酸/柠檬酸溶液处理去皮土豆,其货架期可延长至 2 周。过高浓度的抗坏血酸(0.75%)会使水果有一种不愉快的风味。抗坏血酸的衍生物,如异抗坏血酸、磷酸抗坏血酸、三磷酸抗坏血酸等也对褐变有很好的抑制作用。

柠檬酸作为一种酸化剂和螯和剂也对 PPO 酶有很好的抑制作用,若它能与抗坏血酸或其衍生物联合处理(如 1% 柠檬酸 + 0.25% 抗坏血酸)对切分土豆、苹果等有更佳的抑制褐变作用。乙二胺四乙酸(EDTA)作为一种螯和剂,与其它褐变抑制剂一起处理,对切分果蔬也有很好的抑制褐变的效果。

4-羟基苯二酚(4-HR)是近年来发现的并且已经被实验证实对酶促褐变(如苹果、土豆、莴苣)有较好抑制作用的新型抑制剂。4-HR 能与 PPO 酶结合而使 PPO 酶失去催化活性,它的特点是在非常低的浓度下(0.005%)便能起作用,况且它化学稳定性相当好,对褐变前存在的其它色素又没有漂白作用,因此它是一种很有潜力的酶促褐变抑制剂,在美国已经作为商品 EverFresh 的主要活性成分用来抑制酶促褐变^[10]。

含巯基氨基酸如半胱氨酸通过与酚类物质反应形成无色稳定化合物也能阻止黑色素的形成,用在土豆、苹果、莴苣等切分果蔬的褐变抑制上。它也成为一些防褐变的商业产品的主要活性成分之一。若能与柠檬酸联合(如 0.5% L-cys + 2% 柠檬酸)则效果更佳^[8]。

2.2 酶法

有人发现蛋白酶对土豆和苹果切片的褐变有较好的抑制作用^[3]。这可能是由于蛋白酶使催化酶促褐变的酶水解所致。分解蛋白质的酶有很多,其中主要有 3 种植物蛋白酶(无花果蛋白酶、木瓜蛋白酶和菠萝蛋白酶)被证实对酶促褐变抑制很有效。这 3 种酶都是含有巯基的蛋白酶,使用相当广泛。如在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时无花果蛋白酶对去皮土豆褐变的抑制与亚硫酸盐效果相当,在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时木瓜蛋白酶对切分苹果酶促褐变的抑制与亚硫酸盐同样有较好的效果。

2.3 物理方法

高氧的气调包装(MAP)对抑制酶促褐变、抑制厌氧发酵、抑制好氧和厌氧细菌生长等都有较好的作用。高氧环境的 MAP 对酶促褐变的抑制可能是由于引诱了底物对 PPO 酶的抑制或者是连续形成的高浓度无色酚类化合物对 PPO 酶的反馈抑制的结果。在 MAP 包装内氧气浓度会降至一定程度,这对抑制酶促褐变有好处,但氧气浓度不能过低,否则会导致果蔬缺氧呼吸而产生不利影响,如组织生理紊乱、产生异味。20% CO_2 + 80% N_2 的包装与柠檬酸/抗坏血酸预处理联合对切分土豆酶促褐变抑制效果很好,在 7d 后仍有较好的感官品质^[6,9]。MAP 对切分果蔬货架延长是很有必要的,

但它单独使用却对酶促褐变抑制效果甚微^[8],特别是对切分土豆更是如此。

CO 气体对蘑菇的 PPO 酶也有抑制作用,在 MAP 系统中使用对抑制酶促褐变有利,但由于 CO 具有毒性,使用时应特别注意人身安全。此外,超过 800 MPa 的高压对酶促褐变也有一定的抑制作用。

2.4 其他方法

可食性膜对切分果蔬的酶促褐变有很好的抑制作用。一方面,利用可食性膜对氧气的透性使果蔬表面的氧气浓度维持在较低水平,不但抑制了褐变也降低了果蔬的呼吸作用与乙烯的产生,有利于贮藏;另一方面,在成膜剂中加入抗氧化剂、抗褐变剂可以降低切分果蔬的氧化变质与变色。其中使用较多的可食性成膜剂有卡拉胶、黄原胶、改性淀粉等,若在成膜剂中加入抗坏血酸、柠檬酸、EDTA 等抗褐变剂则效果更为明显。

乳酸菌能产生一些低分子量的物质如酸、乙醇、CO₂、过氧化氢、双乙酰等。乳酸菌产生的杀菌剂对切分果蔬的保鲜很有潜力。利用天然保鲜剂(如乳酸菌产生的抑制剂)组成的栅栏技术对酶促褐变抑制效果明显^[11]。目前此方面的研究不是很多。

3 展 望

随着生物技术的发展,切分果蔬的酶促褐变抑制也将从中受益。如选育出 PPO 酶活性相对较低的品种、改变控制 PPO 酶的基因而改变 PPO 酶的活性等都将为酶促褐变抑制的方向之一。目前对褐变抑制剂对褐变抑制效果的研究相对较多,而对褐变抑制剂对切分果蔬的风味、质地、组织、异味等感官指标影响的研究则很少,今后在这方面的研究将会越来越多。

参考文献:

- [1] Elizabeth Sloan A. The International Fresh-cut Produce Association Reports[EB/OL]. <http://www.fresh-cuts.org>, 1999.
- [2] 黄光荣. 切割果蔬保鲜[J]. 食品科技, 2000, (3): 29-30.
- [3] Labuza T P, Lillemo J H, Taoukis P S. Inhibition of polyphenol oxidase by proteolytic enzymes [J]. Fruit Processing, 1992, (2): 9-13.
- [4] Ahvenainen R, Hurme E. Minimally processing of vegetables [M]. Espoo: Otava Publishers, 1994, 17-35.
- [5] Weller A, Sims C A, Matthews R F, et al. Browning susceptibility and changes in composition during storage of carambola slices [J]. Journal of Food Science, 1997, (62): 256-260.
- [6] Ahvenainen R, Hurme E, Hagg M, et al. Shelf-life of pre-peeled potato cultivated, stored and processed by various methods [J]. Journal of Food Protection, 1998, (61): 591-600.
- [7] Sapers G M, Hicks K B, Phillips J G, et al. Control of enzymatic browning in apples with ascorbic acid derivatives, polyphenol oxidase inhibitors, and complexing agents [J]. Journal of Food Science, 1989, (54): 997-1002, 1012.
- [8] Gunes G, Lee C Y. Colour of minimally processed potatoes as affected by modified atmosphere packaging and antibrowning agents [J]. Journal of Food Science, 1997, (62): 572-575, 582.
- [9] Laurila E, Hurme E, Ahvenainen R, et al. The shelf-life of sliced raw potatoes of cultivar various-substitution of bisulfites [J]. Journal of Food Protection, 1998, (62): 781-785.
- [10] Lambrecht H S. Sulfite substitutes for the preservation of enzymatic browning and its prevention [C]. Washington: Olympia Washington Publisher, 1995. 313-323.
- [11] Schillinger U, Geisen R, Holzapfel W H. Potential of antagonistic microorganisms and bacteriocins for the biological preservation of foods [J]. Trends in Food Science and Technology, 1996, (7): 158-164.

Inhibition of enzymatic browning in minimally processed vegetables and fruits

HUANG Guang-rong, CHEN Jie

(Dept. of Biological & Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Consumes of minimally processed vegetables and fruits increase quickly in recent years because of its freshness, convenience, nutrition and no-pollution. Enzymatic browning is one of important disadvantages during processing or storage of minimally processed vegetables and fruits. The principles and influence factors of enzymatic browning and inhibition of enzymatic browning are discussed in this paper.

Key words: fresh-cut; vegetables; fruits; enzymatic browning; polyphenol oxidase