

赤豆速溶饮料加工过程中 微量元素分布分析

张 斌, 郑为完, 李积华, 苏冰霞

(南昌大学食品科学教育部重点实验室, 江西南昌 330047)

摘要: 采用火焰原子吸收法对赤豆在湿热加工及分步酶解过程中微量元素分布进行分析, 结果表明, 室温 25 ℃ 浸泡对 Fe、Zn 和 Mn 的含量没有显著影响, 对 Mg、Cu 和 Ca 的含量影响显著, 但这种影响在浸泡 23h 以后, 基本与浸泡时间及过程中赤豆状态(皮裂开与否)无关, 而热处理加速 Mg、Cu 及 Ca 的流失。在分步酶解中提取出了赤豆中大部分的微量元素, 其中淀粉酶酶解工序对各微量元素提取作用最小。与酶解制备饮料工艺相比, 传统的煮制工艺对赤豆中各微量元素利用率不高。

关键词: 赤豆, 湿热处理, 酶解, 微量元素分布

Abstract: In this article, the trace elements distribution in *Phaseolus angularis* during the humidity heat treatment and enzymic hydrolyzation was analyzed with flame atomic absorption spectrometry. The results show that soaking in room temperature (25 ℃) water has significant effect on the content of Mg, Cu and Ca, while different to Fe, Zn and Mn. But such effect changes light after 23hours soaking treatment. Heat accelerates Mg, Cu and Ca in *Phaseolus angularis* losing in water. The trace elements are extracted mostly with enzymic hydrolyzation. Compared with the enzymic hydrolysis technology, the tipycal oneget poor utilization of *Phaseolus angularis* and its trace elements.

Key words: *Phaseolus angularis*; humidity heat treatment; enzymic hydrolyzation; trace element distribution

中图分类号: TS201.2 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2007)06-0200-03

我国很早就将赤豆作为药用, 在《神农本草经》中记载并被列为中品^[1-3]。赤豆种子有除湿、和血排脓、消肿解毒之功效。国内外分析赤豆的营养成分, 结果表明, 每 100g 赤豆含蛋白质 20.0g、脂肪 0.5g、糖类 58.5g、粗纤维 4.9g, 以及丰富的微量元素等。目前市场上主要的赤豆产品有红豆馅、豆沙糕、红豆冰激凌^[4,5], 报道的赤豆速溶饮料很少。本文在研发赤豆速溶饮料的基础上, 对产品加工过

程中微量元素含量变化进行了测定分析, 得出一些有益的结论。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

赤豆 南昌市购; 耐高温 - 淀粉酶、复合蛋白酶 (Protamex 活力: 1.5AU/g)、复合纤维素酶 (Viscozyme L 活力: 100FEB/g) 均购于 novozymes 公司; NaOH、HCl 等 均为分析纯。

Varian AA-10 型原子吸收分光光度计 (澳大利亚), DFT-150 手提式高速中药粉碎机, GKC 型可控硅恒温水浴锅, RE-52AA 旋转蒸发器, PHS-2C 型精密酸度计, SHB-3 循环水多用真空泵, FA1604 电子分析天平, ZK025B 型真空干燥箱, 玻璃砂心坩埚等。

1.2 实验方法

1.2.1 赤豆粉和赤豆速溶粉的制备

1.2.1.1 赤豆粉 机械粉碎, 不筛分。

1.2.1.2 赤豆速溶粉 浸泡 磨浆 高温杀菌 分步酶解 酶解提取物混合、浓缩 喷雾干燥 成品

1.2.2 赤豆湿热处理设计 以赤豆为原料, 用表 1 中的方法处理, 主要考察其在浸泡及蒸煮过程中, 微量元素分布情况。

1.2.3 赤豆分步酶解处理 淀粉酶解条件: 115 ± 1 ℃ 糊化 15min, 98 ± 1 ℃, 0.8% 耐高温 α-淀粉酶酶解 50min, pH6.5, 固/液 1 6; 蛋白酶解条件: 55 ± 1 ℃, 1% Protamex 酶解 7h, pH6.0, 固/液 1 9; 纤维素酶解条件: 45 ± 1 ℃, 0.5% Viscozyme 酶解 25h, pH4.5, 固/液 1 12; 浆渣分离: 经滤纸抽滤, 水洗 3 遍, 合并滤液。

淀粉酶解液

蛋白水解液

纤维水解液

赤豆粉 酶解淀粉 浆渣分离 渣 酶解蛋白 浆渣分离 渣 酶解纤维 浆渣分离 渣 烘干得残渣

1.2.4 微量元素分析 采用火焰原子吸收法分析 Mg、Fe、Mn、Ca、Zn 和 Cu 六种元素分布情况, 具体方法参

收稿日期: 2006-11-03

作者简介: 张斌(1980-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工与贮藏。

表1 赤豆湿热处理状态描述

湿热处理	状态描述
赤豆	含水 12.00%
25 恒温约 30 倍蒸馏水中浸泡 9h	赤豆吸水膨胀, 并有一颗豆皮破裂, 体积约为 1.5 倍
25 恒温约 30 倍蒸馏水中浸泡 19h	赤豆吸水充分膨胀, 每颗豆皮都破裂, 但还未脱落
25 恒温约 30 倍蒸馏水中浸泡 23h	开始有部分赤豆长出约 1mm 长短芽
25 恒温约 30 倍蒸馏水中浸泡 46h	赤豆皮脱落, 子叶两半分分开, 长出约 3-5mm 长短芽
先煮沸 30min, 再在 25 恒温约 30 倍蒸馏水中浸泡 46h	赤豆吸水膨胀, 但未见破皮
在沸水中煮约 90min(无碱), 滤纸过滤	赤豆皮完全脱落, 子叶充分吸水膨胀, 分散于水中形成糊状

照 GB/T5009.90-2003、GB/T5009.92-2003、GB/T 5009.14-2003 和 GB/T 5009.13-2003, 每个数据测三次, 取平均值。各元素标准曲线回归方程及相关系数见表 2。

表2 各微量元素标准曲线及相关系数

元素	工作曲线回归方程	相关系数(R ²)
Cu	y = 0.0974x + 0.0031	0.9989
Fe	y = 0.0591x + 0.0199	0.9873
Zn	y = 0.138x + 0.0299	0.9758
Mg	y = 0.1878x + 0.1511	0.9896
Ca	y = 0.0463x + 0.0158	0.9843
Mn	y = 0.1105x - 0.0067	0.9991

1.2.5 提取率 文中所提到的提取率都是指被提取对象经提取后在水相的含量与原先总含量的百分比。

2 结果与分析

2.1 赤豆与赤豆速溶粉的微量元素比较

赤豆粉和赤豆速溶粉中微量元素测定结果见表 3, 从表 3 可以看出, 加工后的赤豆微量元素有很大的损失, 其中 Fe、Ca、Cu 的损失最大。

2.2 湿热处理对赤豆微量元素含量的影响

湿热处理对赤豆微量元素变化测定结果见表 4。

从表 4 中可以看出, 第 1-5 组数据显示室温浸

泡对 Mg、Fe、Zn 和 Mn 的含量没有显著影响, 对 Cu 和 Ca 的含量影响相对显著, 但这种影响基本与浸泡时间及过程中赤豆状态(皮裂开与否)无关, 这可能是赤豆微量元素被结合在一定的位, 而简单的湿热处理对其所结合的组织不能破坏, 所以损失比较小; 从第 6 和第 5 组数据对照可看出, 热处理对浸泡过程中 Fe、Mn、Zn 和 Ca 的流失影响不显著, 但对 Cu 和 Mg 的流失有加速作用, 尤其加速 Mg 的损失, 这可能是热处理使赤豆部分种子中淀粉、蛋白、纤维的存在状态发生变化所致, 它们对特定的微量元素的结合能力下降, 因此在赤豆的湿热加工处理中应该尽量避免长时间热处理; 第 1 和第 6 组数据表明, 水煮能使赤豆中大部分的 Mg、Ca、Cu 溶于水中, 但难使 Fe、Zn 和 Mn, 尤其后两种溶于水中; 总的来说湿热处理并没有很好地使赤豆中的微量元素溶于水中, 即使煮沸 90min 至烂, 赤豆中的 Ca、Mn、Fe 和 Zn 仍然很难进入水相。

2.3 赤豆分步酶解过程中微量元素含量的分布分析

赤豆各步酶解产物及残渣中微量元素测定结果及分步分析见表 5。

从表 5 第 8 与第 15 组数据对照发现, 淀粉酶酶解对赤豆中微量元素的提取影响最小, 通过前面浸

表3 赤豆粉与赤豆速溶粉(各 100g)微量元素含量比较

项目	干重(g)	所含微量元素(mg)					
		Cu	Fe	Zn	Mg	Ca	Mn
赤豆粉	88.00	0.657	4.409	2.966	136.9	85.87	1.593
赤豆速溶粉	70.0	0.474	1.439	2.737	126.1	59.60	1.379
损失率(%)		27.88	67.36	7.72	7.89	30.59	13.43

注: 88g 赤豆干粉酶解得到 70g 赤豆速溶粉。

表4 湿热处理对赤豆微量元素含量的影响

组号	项目	所含微量元素(mg/100g 赤豆)					
		Cu	Fe	Zn	Mg	Ca	Mn
1	赤豆粉	0.657	4.409	2.966	136.9	85.87	1.593
2	25 下蒸馏水浸泡 9h	0.612	4.370	2.932	136.1	74.54	1.587
3	25 下蒸馏水浸泡 19h	0.553	4.223	2.980	136.6	73.25	1.582
4	25 下蒸馏水浸泡 23h	0.464	4.201	2.920	136.3	69.33	1.574
5	25 下蒸馏水浸泡 46h	0.442	4.070	2.893	135.8	63.81	1.578
6	先煮沸 15min, 再在 25 下蒸馏水浸泡 46h	0.361	4.190	2.906	107.4	65.40	1.421
7	沸水中煮约 90min 至烂, 滤纸过滤, 去滤液	0.353	3.701	2.812	100.28	57.37	1.173

表5 100g 赤豆分步酶解过程中微量元素分布

组号	项目	干重(g)	所含微量元素(mg)					
			Cu	Fe	Zn	Mg	Ca	Mn
8	淀粉酶水解产物	38.22	0.2948	0.9280	0.9130	40.34	33.18	0.5312
9	蛋白酶水解产物	21.08	0.1772	0.3600	0.4708	43.64	4.778	0.5106
10	纤维素酶水解产物	6.601	0.0532	0.1980	1.353	42.08	21.64	0.3375
11	以上共计	65.90	0.5252	1.486	2.737	126.1	59.60	1.379
12	赤豆粉	88.00	0.6571	4.409	2.966	136.9	85.87	1.593
13	酶解残渣	18.29	0.2378	3.186	0.7060	17.00	32.62	0.3658
14*	酶解提取量	69.71	0.4192	1.231	2.261	109.9	53.25	1.227
	酶解提取率(%)	74.89	80.59	27.92	76.4	80.28	62.01	77.02
15*	水煮提取量	10.28	0.3041	0.7080	0.1540	36.72	28.50	0.4200
	水煮提取率(%)	11.7	46.28	16.06	5.2	26.82	33.2	26.4

注: 14* 指 12 组与 13 组的差值; 15* 由表 4 中的第 7 组数据折算得到。

泡试验结论, 淀粉酶水解产物中的微量元素大部分是由水提出来的, 这说明淀粉中微量元素含量较低。与其相比, 蛋白酶酶解对每一种微量元素的提取都有很大影响(见表 5 第 9、12 组数据), 可以推断, 赤豆蛋白中各微量元素含量比淀粉中的要高得多。在各组数据中我们可以看出纤维素含量最少, 提取率也最低, 但表 5 的第 10 组数据表明, 纤维素酶酶解对 Mg、Zn、Ca 和 Mn 的提取影响最大, 尤其对赤豆中含量较少的 Zn, 因此也可以推断, 赤豆纤维中 Mg、Zn、Ca 和 Mn 的含量很高, 尤其是 Zn 的含量最高。从 Fe 和 Cu 在分步酶解中的分布情况可以发现, 蛋白酶没有很好地将它们提取出来, 而纤维素酶对他们的提取作用更小, 导致大部分残留于残渣中, 这可以推断出两种结果: 大部分 Fe 和 Cu 结合于难水解的纤维素中; Fe 和 Cu 在赤豆蛋白中并非均匀分布, 且它们结合于难酶解的那部分蛋白质中, 或者说, 底物中 Fe 和 Cu 可能对 Protamex 酶解赤豆蛋白具有抑制作用。

表 5 第 14、15 组数据表明, 酶解过程不仅提取出了赤豆中 74.89% 的内容物, 远大于水煮提取率 (11.7%), 并且提高了赤豆中微量元素的利用率, 尤其增加了含量较少的 Zn 的提取率。然而, 第 13 组数据表明, 虽然酶解残渣只剩原赤豆总重的 20.78%, 但含有丰富的微量元素, 要提高赤豆中微量元素提取率, 必须进一步提高蛋白质和纤维素的酶解率。

表 5 第 13、14 组对比, Fe 的提取率很少, 所以我们的赤豆速溶粉中的含量是很少的, 其它的微量元素如 Ca、Mg 提取率为 62.01%、80.28%, 基本也符合酶解过程的变化。

3 结论

3.1 经过酶解加工的赤豆速溶粉和赤豆粉微量元素的差异比较大, 损失率由高到低依次顺序是: Fe 67.36%、Ca 30.59%、Cu 27.88%、Mn 13.43%、Mg 7.89%、Zn 7.72%。

3.2 25 恒温浸泡对 Mg、Fe、Zn 和 Mn 的含量没有

显著影响, 对 Cu 和 Ca 的含量影响显著, 但这种影响在浸泡 23h 以上后, 基本与浸泡时间及过程中赤豆状态(皮裂开与否)无关。

3.3 热处理对浸泡过程中 Fe、Zn、Mg 和 Mn 的流失影响不显著, 但对 Ca 和 Cu 的流失有加速作用, 尤其加速 Cu 的损失, 因此在赤豆的湿热加工中应尽量避免热处理, 或者可以经过简单的浸泡处理然后充分利用汤汁。

3.4 水煮能使赤豆中大部分的 Cu、Ca、Mg 游离于水中, 但难使 Fe、Zn 和 Mn 游离于水中, 即使煮沸 90min 至烂, 赤豆中的 Mn 和 Zn 仍然很难进入水相, 其它四种微量元素也有相当部分残留在渣中, 因此, 传统的煮制工艺对赤豆微量元素的利用率不高。

3.5 赤豆在分步酶解中, 淀粉酶酶解产物中各微量元素含量均最高, 蛋白酶酶解产物次之, 然后是纤维素酶解产物。但这并不说明淀粉中微量元素含量高, 相反, 结合酶解工艺流程和水煮工艺中微量元素分布数据可以推断, 赤豆淀粉中微量元素含量最低, 纤维素中各微量元素含量最高。

3.6 与传统的煮制习惯相比, 采用酶法制备赤豆饮料不仅可提高赤豆其他营养元素的利用率, 还大大提高了赤豆中微量元素的利用率。对 Cu、Fe、Zn、Mg、Ca 及 Mn, 酶解提取率分别为 74.89%、80.59%、27.92%、76.4%、80.28%、62.01%、77.02%; 水煮提取率分别为 11.7%、46.28%、16.06%、5.2%、26.82%、33.2%、26.4%。

参考文献:

- [1] 张贵君. 常用中药鉴定大全[M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1993.419.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海人民出版社, 1997.1090.
- [3] 王海棠, 尹卫平, 张玉清, 马向东. 赤豆中黄色素芦丁的分离与鉴定[J]. 洛阳工学院学报, 2000, 3(1): 77-79.
- [4] 韩涛. 红小豆纤维饮料的研制[J]. 食品工业科技, 1996(3): 21-25.
- [5] 艾启俊, 赵佳. 即食红小豆粉的研制[J]. 北京农学院学报, 2003, 10(4): 285-288.