

热泵干制对青花椒色差和品质的影响及工艺优化

杨兵^{1,2}, 梅小飞¹, 阚建全^{1,2*}

1(西南大学 食品科学学院, 重庆, 400715) 2(农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(重庆), 重庆, 400715)

摘要 为解决青花椒自然干制以及热风干制过程中极易褐变的问题, 以提高干制青花椒产品品质, 实验采用热泵干制技术干制青花椒。在单因素实验基础上, 考察不同的热泵干制条件对于干制青花椒色差及品质的影响, 选取干制温度、铺放量和相对湿度为影响因素, 以色差、麻味物质含量和挥发油含量为响应值, 用 Box-Behnken 实验设计建立响应面分析模型。结果表明, 干制温度对色差 ΔE 值和麻味物质含量影响最大, 其次是相对湿度, 最后是铺放量; 干制温度对挥发油含量的影响同样最大, 其次是铺放量和相对湿度; 热泵干制优化后的工艺参数组合为干制温度 59.30℃、铺放量为 735 g、相对湿度为 40%, 在此工艺条件下干制青花椒, 其色差 ΔE 为 8.10、麻味物质含量为 2.40 g/100g、挥发油含量 7.90 mL/100g, 验证结果与优化结果之间的误差均小于 2.00%, 回归模型能较好地模拟青花椒热泵干制过程。模型预测值与实验值比较吻合, 可以用来描述和预测青花椒的热泵干制进程。

关键词 鲜青花椒; 热泵干制; 品质; 工艺优化

青花椒属芸香科花椒属的一种香辛料和油料作物, 是我国传统的“八大调料”之一, 因表皮呈青绿色而得名“青花椒”^[1-2]。青花椒除作为调味料, 其花椒精油、调味油、乳化油以及油树脂的微胶囊制剂等青花椒精深加工产品的应用也越来越广泛^[3]。青花椒麻味浓郁、香气浓郁, 相比红花椒更受广大消费者喜爱^[4]。青花椒富含挥发油和酰胺类物质, 且其主要麻味物质由这 2 种物质体现, 同时青花椒还含有丰富的生物碱、香豆素、脂肪酸以及黄酮等^[5-7]。青花椒也是一种药用经济作物, 具有杀虫止痛止痒、温中等功效^[8-10], 现已收录于《中华人民共和国药典》^[11]。

现阶段, 工业中常采用热风干制技术, 但其能耗高, 对绿色植物的护色效果无法达到要求^[12-14]。同时, 工业中也采用微波干制技术^[15]、远红外干制技术^[16]、热泵干制技术^[17]等。热泵干制技术原理是采用特殊干制系统排出湿气, 并在较高温度下用有效热能对物料进行干制的一种干燥方式^[18]。热泵干制与其他干燥方式相比, 其单位能耗除湿率达 1.0~4.0 kg/(kW·h), 干制效果好于应用广泛的热风干制和干制物料稳定的真空干制^[19], 且具有控制简单、设备维护成本低等优点, 在

轻纺、制药和农产品加工等行业中应用十分广泛^[20-21]。杨韦杰等^[19]通过对荔枝整果水分比的变化拟合荔枝热泵干制数学模型, 结果表明 Midilli 模型对模拟整果荔枝热泵干燥过程效果好。CHUA 等^[22]设计两段式热泵干燥方式干制番石榴, 相比连续式等温热风干燥, 经过优化设计的两段式变温热泵干制减少 20% 的 V_c 损失。

青花椒含有丰富的叶绿素, 色泽是青花椒及其产品的最重要品质之一^[23]。由于叶绿素稳定性差, 易降解, 所以青花椒干制期间, 极易受外界环境因素影响, 其叶绿素极易发生氧化降解而变色和退绿, 干制后产品发褐, 经济价值降低^[24]。因此, 青花椒干制过程中的护绿变得尤为重要。总色差 ΔE 代表样品颜色的可接受度, 数值越低, 其可接受度越高。热泵干制技术是一种节能高效的干制技术, 特别适合青花椒这种干制中易褪绿的原料。基于此, 本试验以重庆市江津九叶青花椒为试验原料, 以青花椒色泽 ΔE 、挥发油含量和麻味物质含量为评价指标, 优化热泵干制工艺参数, 以期解决青花椒在干制过程中的颜色及其他品质变化, 为青花椒护色干制护绿提供理论依据和参考意见。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜九叶青花椒: 重庆市江津区凯扬农业发展有限公司; 甲醇(分析纯): 成都市科峰化学品有限公司;

第一作者: 博士研究生(阚建全教授为通讯作者, E-mail: kanjianquan@163.com)。

基金项目: 中华人民共和国农业部公益行业专项项目(GJFP201701102, GJFP201801102)

收稿日期: 2018-12-07, 改回日期: 2018-12-28

麻味物质标准样品:实验室自制。

1.2 仪器与设备

FA2004 分析天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;YGKRK 热泵干燥机,东莞市永淦节能科技有限公司;Agilent 1260 高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司 Scan Ultra PRO 色差仪,上海信联创体电子有限公司;Centrifuge 5810 离心机,艾本德(上海)国际贸易有限公司进口。

1.3 试验方法

1.3.1 样品预处理

去除霉烂和病虫害的鲜九叶青花椒,称取一定质量青椒,然后装盘。热泵设备先预热到设定参数,然后放入青椒进行干制,干制时间以含水率≤11%为止。干制产品 4℃密封保存备用,用于测定色差ΔE、挥发油含量和麻味物质含量等指标。

1.3.2 青椒色差测定

参考方法[25]进行色差的测定。以ΔE表示总色差,如式(1)。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$
 (1)

式中:ΔL*=L*(样品)-L*(标准);Δa*=a*(样品)-a*(标准);Δb*=b*(样品)-b*(标准)。

1.3.3 青椒挥发油含量的测定

参考 GB/T 17527—2009 胡椒精油含量的测定[26]。

1.3.4 青椒麻味物质含量的测定

根据 DB50/T321—2009 花椒麻味物质检测方法高效液相色谱法[27]。

精确称取 1.000 0 g 粉碎花椒于 100 mL 离心管中,加入甲醇 50 mL 并封口,超声提取麻味物质(50℃,300 W,40 min),离心(4 000 r/min,10 min),上清液置于 100 mL 容量瓶,重复提取 2 次,甲醇定容,4℃冰箱保存备用。过 0.45 μm 孔径滤膜,进 HPLC 检测。

色谱参考条件:色谱柱:Agilent ZORBAX Eclipse XDB C-18;流动相,水-甲醇(V/V),梯度洗脱条件如表 1;柱温,40℃;进样量,20 μL;流速,0.8 mL/min;检测波长,254 nm。

表 1 液相色谱梯度洗脱条件

Table 1 Liquid chromatography gradient elution conditions		
时间/min	水/%	甲醇/%
0	50	50
15	30	70
25	30	70
26	50	50

以本课题组制备的花椒麻味物质标准品为标样,用甲醇溶解后配制一系列不同浓度的标准品分析液。采用上述条件进行分析测定。花椒麻味物质在高效液相色谱中主要有 3 个峰,保留时间在 14~16 min,如图 1 所示。

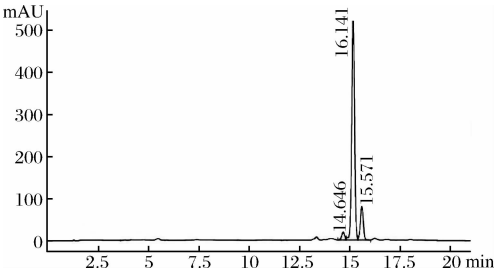


图 1 花椒麻味物质标准品 HPLC 色谱图

Fig. 1 High performance liquid chromatogram of numb taste standard of Zanthoxylum L.

以峰面积之和(Y)与对应花椒麻味物质标准品的浓度(X)进行线性回归,得回归方程为Y=26.392X-13.009(R²=0.999 9)。结果表明,花椒麻味物质浓度在一定范围时,线性关系良好。

1.3.5 热泵干燥单因素试验

称取一定质量青椒进行热泵干燥,分别研究不同温度(45、50、55、60、65℃);不同相对湿度(30%、35%、40%、45%、50%)、不同铺放量(450、600、750、900、1 050 g)对青椒色差ΔE、麻味物质含量以及挥发油含量的影响。

1.3.6 Box-Benhknen 试验设计

根据单因素试验的结果,采用 Box-Benhknen 的中心组合实验设计原理,以干制温度、铺放量、干制相对湿度为响应变量,以色差ΔE、挥发油含量、麻味物质含量为响应值进行响应面优化。Box-Benhknen 试验因素水平表见表 2。

表 2 Box-Benhknen 试验因素与水平表

Table 2 Box-Benhknen response surface test factor level table

编码水平	因素		
	干制温度/℃	铺放量/g	相对湿度/%
-1	55	600	35
0	60	750	40
1	65	900	45

1.4 数据统计与分析

每个样品 3 次重复测定,数据统计与分析采用 Excel 和 SPSS 软件,结果以平均值±标准差(X±SD)的形式表示。方差分析采用 ANOVA 分析,数据进行

正态分布检验,符合正态分布的多重比较采用 Duncan 法,不符合正态分布的用 Kruskal-Wallis 检验,差异显著性为 $P < 0.05$ 。图表绘制采用 Origin 8.6 软件。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果与分析

2.1.1 温度对热泵干制青花椒品质的影响

不同热泵干制温度对青花椒品质的影响如图 2 所示。

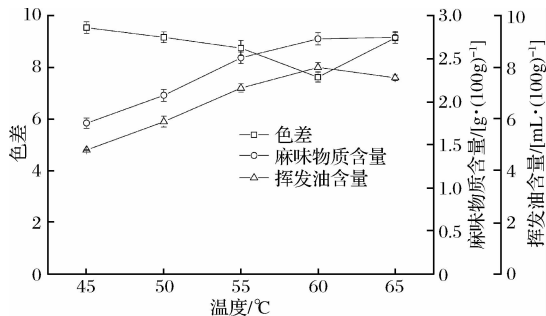


图 2 温度对热泵干制青花椒品质的影响

Fig. 2 Effect of temperature on quality of *Zanthoxylum L.*

温度单因素试验时,固定相对湿度 40%,铺放量 750 g。由图 2 可知,青花椒的色差 ΔE 随着干制温度的升高呈先降低后升高的趋势,原因为干制温度低,则干制时间延长,导致叶绿素的损失。随着干制温度升高至 65℃ 时,高温对青花椒中叶绿素破坏力加大,损失较多,色差 ΔE 增大。麻味物质含量随着干制温度的升高呈升高的趋势,挥发油含量呈先升高后降低的趋势,原因是主要为 45℃ 低温干制时间为 6 h,60℃ 干制时间为 3.5 h,所以 45℃ 低温干制导致挥发油含量损失较多,当温度达到 65℃ 时,高温会加快挥发油的挥发,进而导致其含量降低。

2.1.2 相对湿度对热泵干制青花椒品质的影响

不同热泵干制相对湿度对青花椒品质的影响如图 3 所示。相对湿度单因素试验时,固定温度 55℃,铺放量 750 g。如图 3 所示,青花椒色差 ΔE 随着相对湿度的升高呈先降低后升高的趋势,青花椒麻味物质和挥发油含量随着相对湿度的增加呈先升高后降低的趋势。原因是相对湿度较低时,水分蒸腾作用加快,相应的挥发油蒸发速度也加快,含量较低;当相对湿度较大时,青花椒干制时间延长,其挥发油损失增加。麻味物质含量和挥发油含量均在相对湿度 40% 时达到最大含量,色差 ΔE 在相对湿度 40% 时达到最小值。

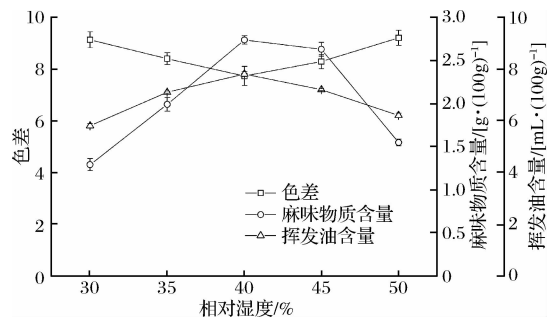


图 3 相对湿度对热泵干制青花椒品质的影响

Fig. 3 Effect of relative humidity on quality of *Zanthoxylum L.*

2.1.3 铺放量对热泵干制青花椒品质的影响

铺放量对热泵干制青花椒品质的影响见图 4。铺放量单因素试验时,固定相对湿度 40%,温度 55℃。由图 4 可知,青花椒色差 ΔE 随着铺放量的增加呈先降低后升高的趋势,青花椒麻味物质和挥发油含量随着铺放量的增加呈先升高后降低的趋势。当青花椒铺放量为 750 g 时,色差 ΔE 值最小,麻味物质含量和挥发油含量最大。

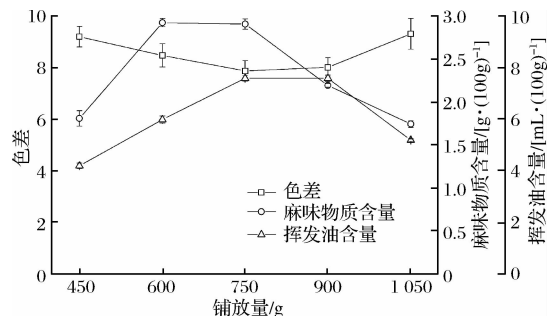


图 4 铺放量对热泵干制青花椒品质的影响

Fig. 4 Effect of weight on quality of *Zanthoxylum L.*

2.3 响应面试验结果与分析

采用 Box-Behnken 设计试验,以干制温度、铺放量、相对湿度为响应变量,以色差 ΔE 、挥发油含量、麻味物质含量为响应值进行响应面优化。试验结果以及回归模型方差分析见表 3 和表 4。

利用 Design-Expert 软件对实验数据进行二次多项回归拟合,得到色差 ΔE 的回归方程: $Y_1 = 8.08 - 0.17A + 0.056B - 0.1C - 0.057AB + 0.15AC + 0.19BC + 0.35A^2 + 0.67B^2 + 0.53C^2$; 麻味物质的回归方程: $Y_2 = 2.42 - 0.013A - 0.042B + 0.075C - 0.043AB + 0.043AC - 0.073BC - 0.25A^2 - 0.14B^2 - 0.16C^2$; 挥发油的回归方程: $Y_3 = 0.079 - 0.002587A - 0.001437B - 0.001125C + 0.000975AB + 0.00055AC + 0.00035BC - 0.005938A^2 - 0.004788B^2 - 0.003862C^2$ 。

表 3 响应面试验方案及结果

Table 3 Response surface test plan and results

试验号	A(温度)	B(铺放量)	C(相对湿度)	ΔE	麻味物质含量/ [g · (100 g) ⁻¹]	挥发油含量/ [mL · (100 g) ⁻¹]
1	0	1	-1	9.20	2.01	7.07
2	0	-1	1	8.97	2.10	7.09
3	1	0	1	8.81	1.80	6.59
4	-1	0	-1	9.40	2.31	7.38
5	1	0	-1	8.65	1.95	6.82
6	0	0	0	8.11	2.38	7.86
7	1	-1	0	8.91	1.95	6.67
8	1	1	0	9.06	1.85	6.42
9	-1	0	1	8.98	1.99	6.93
10	-1	-1	0	9.02	2.13	7.45
11	-1	1	0	9.40	2.20	6.81
12	0	1	1	9.31	2.09	6.89
13	0	0	0	8.019	2.46	8.01
14	0	0	0	7.91	2.47	8.03
15	0	0	0	8.20	2.43	7.66
16	0	-1	-1	9.62	2.31	7.13
17	0	0	0	8.15	2.38	7.99

表 4 回归模型方差分析

Table 4 Analysis of variance for the regression model

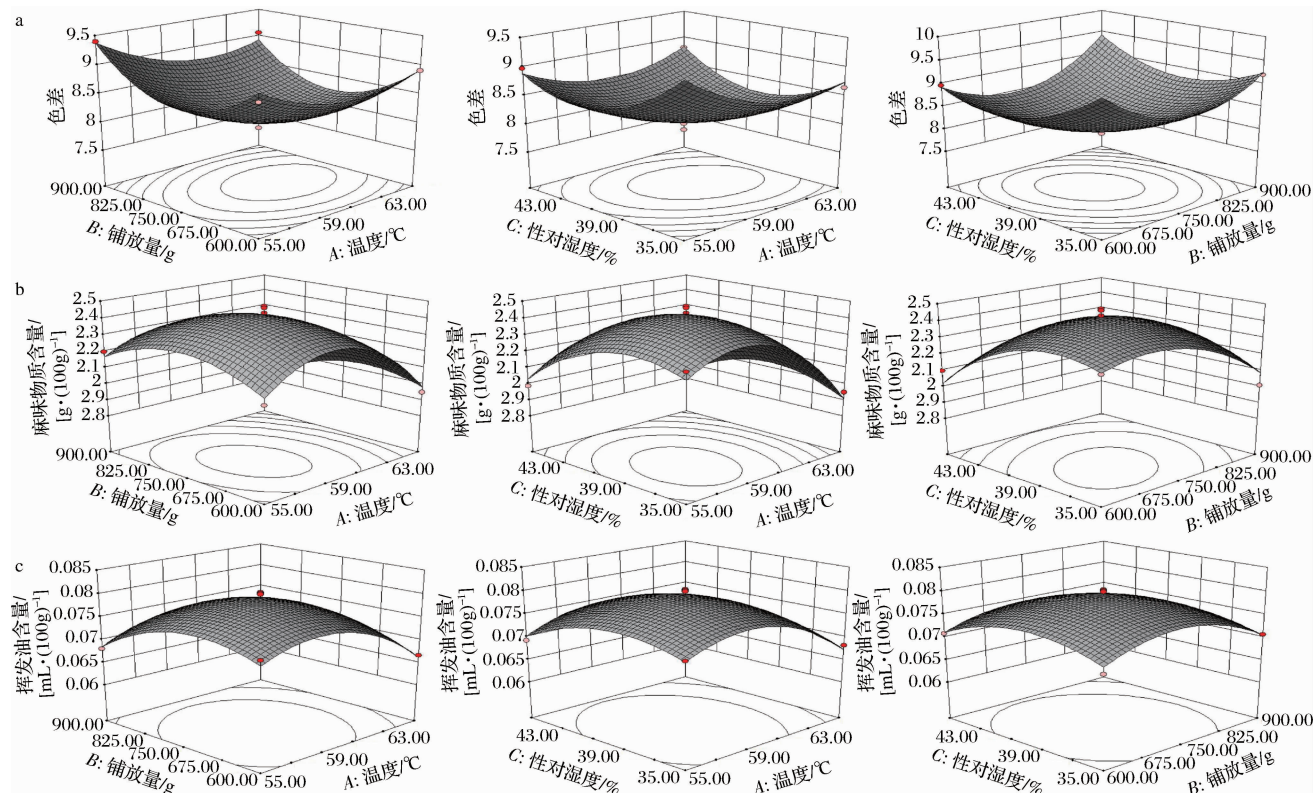
方差来源	F 值			P 值		
	色差	麻味物质	挥发油	色差	麻味物质	挥发油
模型	25.87	18.33	18.40	0.000 1	0.000 5	0.000 4
A	12.01	32.28	20.72	0.010 5	0.000 7	0.002 6
B	1.30	3.20	6.39	0.292 4	0.116 8	0.039 3
C	4.10	9.96	3.92	0.082 7	0.016 0	0.088 3
AB	0.68	1.60	1.47	0.437 7	0.246 5	0.264 6
AC	4.31	1.60	0.47	0.076 6	0.246 5	0.515 9
BC	7.39	4.65	0.19	0.029 8	0.067 9	0.676 4
A ²	26.76	59.76	57.41	0.001 3	0.000 1	0.000 1
B ²	96.01	17.82	37.33	<0.000 1	0.003 9	0.000 5
C ²	60.52	23.34	24.30	0.000 1	0.001 9	0.001 7
失拟项	2.12	4.43	1.19	0.240 5	0.092 4	0.420 7
R ²	0.970 8	0.959 3	0.959 4			
R ² _{adj}	0.933 3	0.906 9	0.907 3			

按此回归方程建立响应值的方差分析见表 4。由表 4 可知,3 个模型回归均为极显著($P < 0.000\ 1$),失拟项不显著($P > 0.05$)。色差 ΔE 模型 $R^2 = 0.970\ 8$, $R^2_{\text{adj}} = 0.933\ 3$;麻味物质模型 $R^2 = 0.959\ 3$, $R^2_{\text{adj}} = 0.906\ 9$;挥发油模型 $R^2 = 0.959\ 4$, $R^2_{\text{adj}} = 0.907\ 3$ 。表明 3 个响应值模型的拟合度较好,能很好地分析和预测色差 ΔE 、麻味物质含量和挥发油含量随热泵干制条件的变化情况。同时较低的离散系数(色差 ΔE $CV = 1.59\%$,麻味物质 $CV = 3.10\%$,挥发油 $CV = 2.234\%$)也说明整个试验具有良好的精确度和可靠性。

从各因素影响程度分析,各因素 F 值可以反映

出各因素对试验指标的重要性, F 值越大表明对试验指标影响越大,结合表 4 得出色差 ΔE 值和麻味物质含量影响程度大小顺序均为:干制温度 > 相对湿度 > 铺放量;挥发油含量影响程度大小顺序为:干制温度 > 铺放量 > 相对湿度。

色差 ΔE 、麻味物质含量和挥发油含量的响应面见图 5,由图 5 可以看出,色差 ΔE 响应值随着相对湿度及干制温度的变化幅度较大,而铺放量对色差 ΔE 响应值的影响较小,相对湿度和铺放量的两两交互作用显著,干制温度和相对湿度、干制温度和铺放量之间相互作用不显著。

a-色差 ΔE 响应值;b-麻味物质响应值;c-挥发油含量响应值图5 各因素交互作用对色差 ΔE 、麻味物质含量和挥发油含量的影响Fig. 5 Effects of interaction between two factors on viscosity of chromatism ΔE and numb-taste components

麻味物质响应值随着干制温度的变化幅度较大,而铺放量和相对湿度及对麻味物质响应值的影响较小,干制温度和相对湿度、干制温度和铺放量、相对湿度与铺放量之间的两两交互作用均不显著,相互作用不显著。挥发油响应值随着各因素的变化幅度较大,干制温度、铺放量和相对湿度之间的两两交互作用均不显著。

2.4 参数优化

利用 Design-Expert 软件,通过对回归方程求解,得到色差 ΔE 取最小值分别为 8.11,麻味物质含量、挥发油含量最大值分别为 2.45 g/100 g、7.95 mL/100 g,此时的工艺条件为干制温度 59.34 °C、铺放量为 734.61 g、相对湿度为 39.65%。为进一步验证回归方程的准确性和有效性,选择在最佳干制温度 59.30 °C、铺放量为 735 g、相对湿度为 40% 条件下热泵干制青花椒,并进行相关指标测定,测定结果色差 ΔE 为 8.10、麻味物质含量为 2.40 g/100 g、挥发油含量 7.90 mL/100 g,验证结果与优化结果之间的误差分别为色差 1.2%、麻味物质含量 2.00%、挥发油含量 0.62%,与模型预测值相近,可见回归模型能很好地预测热泵干制青花椒品质,优化结果可靠。

椒品质,优化结果可靠。

3 结论

选取干制温度、铺放量和相对湿度为影响因素,以色差、麻味物质含量和挥发油含量为响应值,建立响应面分析模型。各因素对色差 ΔE 值和麻味物质含量影响为干制温度的影响最大,其次是相对湿度,最后是铺放量。干制温度对挥发油含量的影响也是最大,其次是铺放量和相对湿度。结果表明,最佳优化工艺条件为:干制温度 59.30 °C、铺放量为 735 g、相对湿度为 40%。在此工艺条件下干制青花椒,其色差 ΔE 为 8.10、麻味物质含量为 2.40 g/100 g、挥发油含量 7.90 mL/100 g,验证结果与优化结果之间的误差均小于 2.00%,与预测值相近,模型预测效果良好。并且经过响应面优化后的工艺条件可提高干制青花椒的色差 ΔE 值以及麻味物质含量。本研究将对延缓青花椒干制后叶绿素降解等方面提供理论支持。此外,关于绿色植物产品护色方面,如何选择天然优良的护色剂,以及改善绿色植物产品的干制先进技术仍需进一步深入探索,以降低传统干制的污染耗

能以及产品品质不佳的情况,提高产品的经济价值。

参 考 文 献

- [1] 张卫明,肖正春. 中国辛香料植物资源开发与利用[M]. 南京:东南大学出版社,2007.
- [2] CHEN K, ZHANG F, KAN J. Characterization of chlorophyll breakdown in green prickleyashes (*Zanthoxylum schinifolium* Zucc.) during slow drying[J]. European Food Research & Technology, 2012, 234(6):1 023 - 1 031.
- [3] 边甜甜,司昕蕾,曹瑞,等. 花椒挥发油提取、成分分析及药理作用研究概述[J]. 中国中医药信息杂志,2018, 25(8):129 - 132.
- [4] 余晓琴,郑显义,阚建全,等. 红花椒和青花椒主要品质特征指标值的评价[J]. 食品科学,2009, 30(15): 45 - 48.
- [5] 王纪辉,陈应福,侯娜,等. 源自不同产地青花椒主要特征品质分析[J]. 食品工业,2018,39(8):322 - 325.
- [6] 王锐清,郭盛,段金廛,等. 花椒果皮与种子营养类化学成分分析与资源价值评价[J]. 食品工业科技,2017,38(22):5 - 10.
- [7] 侯娜,赵莉莉,魏安智,等. 不同种质花椒氨基酸组成及营养价值评价[J]. 食品科学,2017,38(18):113 - 118.
- [8] 袁娟丽,王四旺. 花椒的化学成分及其药效学研究[J]. 现代生物医学进展,2010, 10(3):552 - 554.
- [9] LEEJH, CHANG K M, KIMG H. Composition and anti-inflammatory activities of *Zanthoxylum schinifolium* essential oil: Suppression of inducible nitric oxide synthase, cyclooxygenase-2, cytokines and cellular adhesion[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2010, 89(10): 1 762 - 1 769.
- [10] 李兴桥,庞雯文,裴晓方. 花椒保健功能研究进展[J]. 现代预防医学,2017,44(12):2 165 - 2 167.
- [11] 中国药典委员会. 中国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2005:110.
- [12] LIU Y, SUN Y, MIAO S, et al. Drying characteristics of ultrasound assisted hot air drying of *Flos Lonicerae* [J]. Journal of Food Science & Technology, 2015, 52(8): 4 955 - 4 964.
- [13] 杨兵,梅晓飞,彭林,等. 热风干制对青花椒品质的影响及工艺优化[J]. 食品与发酵工业,2018,44(11):251 - 258.
- [14] SALIM N S M, GARIÉPY Y, RAGHAVAN V. Hot air drying and microwave-assisted hot air drying of broccoli stalk slices (*Brassica oleracea* L. Var. *Italica*) [J]. Journal of Food Processing & Preservation, 2017, 41(3):e12905.
- [15] 黄艳斌,李星琪,陈厚荣. 响应面法优化紫薯片的微波干制工艺[J]. 食品与发酵工业,2015,41(9):120 - 126.
- [16] NING X, HAN C, CHO S, et al. Far-infrared drying characteristics and quality assessment of *Ligularia fischeri* [J]. Food Science & Biotechnology, 2013, 22(1):281 - 288.
- [17] 黄隆胜,刘军,龚丽,等. 柿饼热泵干制工艺试验研究[J]. 现代农业装备,2017(4):17 - 19.
- [18] 罗磊,支梓鉴,刘云宏,等. 苹果片气调热泵干燥特性及数学模型[J]. 食品科学,2014,35(5):13 - 17.
- [19] 杨韦杰,唐道邦,徐玉娟,等. 荔枝热泵干燥特性及干燥数学模型[J]. 食品科学,2013, 34(11):104 - 108.
- [20] 吴章炜,李瑛,许治勇,等. 低温空气源热泵研究进展[J]. 轻工机械,2017,35(4):96 - 100.
- [21] 吴青荣,王高敏,曾恩,等. 农产品热泵组合干燥研究进展[J]. 食品科技,2016,41(11):88 - 92.
- [22] CHUA K J, CHOU S K, HO J C, et al. Cyclic air temperature drying of guava pieces: Effects on moisture and ascorbic acid contents[J]. Food & Bioproducts Processing, 2000, 78(2):72 - 78.
- [23] 蒲彪,姚佳. 鲜食青花椒热处理工艺[J]. 食品科学,2012, 33(12):46 - 51.
- [24] 张甫生,陈科伟,郑炯坛,等. 微波与护色剂结合处理对自然干制青花椒色泽的影响[J]. 食品工业科技,2013, 34(24):329 - 333.
- [25] 黄现青,董飒爽,李传令,等. 脉冲强光对冷却鸡胸肉杀菌效果及品质的影响[J/OL]. 农业机械学报:1-11 [2019-05-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1964.s.20181217.1112.026.html>.
- [26] 韩林宏. 八角茴香挥发油提取方法与药理研究进展[J]. 中南药学,2018,16(11):1 594 - 1 597.
- [27] 重庆市质量技术监督局. DB50/T321—2009 花椒麻味物质的检测方法高效液相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2009:1 - 3.

(下转第151页)