

陈婷茹,王茵,王晓玲,等. 海带变色机理和护绿技术研究综述[J]. 渔业研究,2022,44(2):196–204.

海带变色机理和护绿技术研究综述

陈婷茹¹, 王茵¹, 王晓玲^{1,2}, 苏捷^{1*}

(1. 福建省水产研究所, 福建 厦门 361013;

2. 集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 我国的海带产量巨大, 但海带精深加工产品较少, 海带护绿是制约精深加工的重要因素之一。海带失绿是因 H^+ 取代了叶绿素的卟啉环中的 Mg^{2+} 而生成脱镁叶绿素所致。针对海带在加工贮藏过程中的变色失绿现象, 本文对海带的变色机理和加工中常用的护绿技术进行了综述, 以期为海带的护绿技术研究提供参考。

关键词: 海带; 叶绿素; 变色; 失绿; 护绿

中图分类号: S985.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096–9848(2022)02–196–09

海带 (*Laminaria japonica*) 是褐藻门 (Phaeophyta) 褐藻纲 (Phaeophyceae) 海带目 (Laminariales) 海带科 (Laminariaceae) 海带属 (*Laminaria*) 的一种带状海洋藻类。海带中含有多种活性营养成分, 具有多种生理功效, 如免疫调节、抗肿瘤、降血糖和降血脂等, 广受消费者青睐^[1–2]。我国是海带养殖生产大国, 2020 年我国海带养殖面积为 46 132 hm^2 , 产量达 1 651 573 t, 产量居世界首位^[3]。海带加工方式分为粗加工和精深加工。海带粗加工产品主要以盐渍和淡干产品为主, 约占海带制品的 80%, 而精深加工主要是将海带加工成食品以及进行工业加工, 少部分是作为农业和医疗行业产品进行加工^[4]。在加工贮藏过程中, 海带容易受到环境和加工方式等影响而呈黄褐色, 色泽不佳会降低消费者对海带产品的购买欲, 对海带销售不利。为了迎合消费者的视觉需求, 海带产品需保持新嫩的草绿色, 因此有必要了解海带变色机

理, 从而探索海带护绿的最佳方法, 解决海带的变色失绿问题, 提升海带产品的竞争力, 促进海带产业的发展。

1 海带中的色素

海带植物体由多细胞构成, 细胞中的叶绿体含有各种色素。海带色素大致可分为两部分: 叶绿素和类胡萝卜素, 两种色素均是脂溶性色素^[5]。叶绿素包括叶绿素 a 和叶绿素 c, 类胡萝卜素包括褐藻黄素 (岩藻黄素)、叶黄素和 β -胡萝卜素^[6–7]。海带的呈色是叶绿素和类胡萝卜素呈色的综合体现, 叶绿素反射绿光因而呈现绿色^[8], 褐藻黄素是褐藻区别于其他海藻的特征性类胡萝卜素, 在海带目中该色素占类胡萝卜素总含量的 60% 以上^[9]。与有机溶剂相比, 褐藻黄素在有机体内具有更高的吸光值, 掩盖了叶绿素的颜色, 这种光谱变化通常归因于岩藻黄素和蛋白之间的特定结合, 所以藻体呈现褐色而不是绿色^[10]。

收稿日期: 2022–01–07

基金项目: 福建省海洋与渔业结构调整专项 (2021HYJG15); 福建省海洋服务与渔业高质量发展专项 (FJHY–YYKJ–2022–1–3)。

作者简介: 陈婷茹 (1994–), 女, 研究实习员, 硕士, 研究方向: 水产品加工. E–mail: ctr1003533034@163.com

通信作者: 苏捷 (1980–), 男, 助理研究员, 博士, 研究方向: 海洋生物学. E–mail: sjscut@126.com

1.1 海带中的叶绿素

光合作用中最重要色素是叶绿素，叶绿素能够吸收可见光，从而将获得的能量用于碳水化合物的合成^[8]。叶绿素核心部分是1个卟啉环，其是由4个吡咯类亚基通过次甲基桥（=CH-）连成的一个平面大环，环绕在环上的电子可以自由迁移，这增加了叶绿素获得或失去电子的潜力，同时也解释了它在酶、酸、氧、光和热的存在下的不稳定性^[11]。平面大环中间与一个镁离子（ Mg^{2+} ）结合， Mg^{2+} 带正电荷，与其相连的氮原子则带负电荷，因而卟啉环具有极性和亲水性，可以与蛋白质通过非共价键结合在一起，蛋白质能够保护叶绿素免受细胞内存在的有机酸的破坏。叶绿素另一部分是一个很长的脂肪烃侧链，称为叶绿醇，该脂肪族链亲脂，因而叶绿素具有脂溶性^[12]。不同的叶绿素在吡咯环上含有不同的取代基团，海藻中鉴定出的叶绿素c为叶绿素 c_1 ^[13]，叶绿素a和叶绿素 c_1 结构如图1所示，叶绿素 c_1 同叶绿素a的差别在于没有侧链叶醇基，一般只有褐藻才存在叶绿素c。

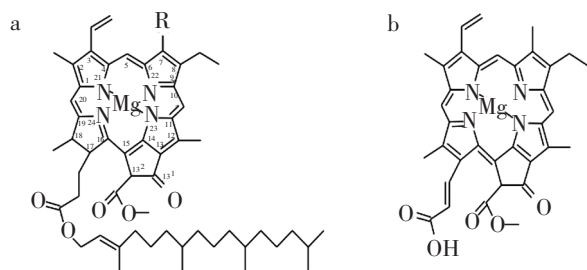


图1 叶绿素结构^[14]

Fig.1 Chlorophyll structure^[14]

注：a. 叶绿素a；b. 叶绿素 c_1 。

Notes: a. Chlorophyll a; b. Chlorophyll c_1 .

同类囊体膜结合的色素-蛋白质复合物主要有3种：光系统I（PS I）反应中心色素蛋白复合物、光系统II（PS II）反应中心色素蛋白复合物和捕光色素蛋白复合物（LHC），同PS I结合的捕光色素蛋白复合物记为LHC I，同PS II结合的捕光色素蛋白复合物记为LHC II。与高等植物相比，针对褐藻PS I和PS II色素蛋白复合物的相关研究较少，但是无论是藻类还是高等植物，两个光系统的反应中心在进化上具有一定的保守性。同高等植物相比，褐藻PS II色素蛋白复合物的多肽分子量较大，但有结构上的

相似性和同源性^[15]。褐藻LHC的N末端突出于叶绿体基质中，C末端位于类囊体腔中。褐藻LHC具有3个 α 螺旋的跨膜区，其中第一和第三螺旋的氨基酸序列在植物界中高度保守，通过谷氨酸-精氨酸和精氨酸-谷氨酸盐桥形成稳定的X型空间结构。 α 螺旋固定在类囊体的双层磷脂膜上并通过非共价键与色素结合，第一和第三螺旋是叶绿素a的结合位点。在高等植物中，推测第二螺旋应该是叶绿素b结合点，而在褐藻中则是叶绿素c的结合位点^[16-17]。徐才哲等^[18]参考菠菜LHC II模型，建立三角褐指藻捕光色素蛋白复合物（岩藻黄素-叶绿素蛋白复合体，FCP）的三维结构模型，FCP的模拟结构与菠菜LHC II结构的重叠图如图2所示，图中显示FCP没有2和5两个螺旋，但是1、3和4三个跨膜螺旋几乎与菠菜LHC II的跨膜螺旋完全重合，长度有差异，这预示FCP的三维空间结构与菠菜LHC II相似。综上所述，褐藻和高等植物中色素-蛋白质复合物结构具有相似性，因而推测两者的变色失绿现象具有相通的机理机制。

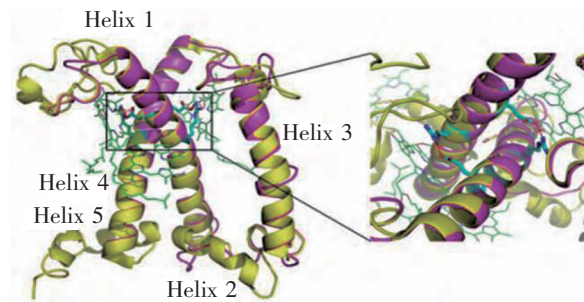


图2 三角褐指藻FCP与菠菜LHC II的结构重叠图^[18]

Fig.2 Simulation of the structure of FCP from

P. tricornutum ^[18]

注：黄色代表菠菜LHC II蛋白；紫色代表FCP蛋白；绿色代表结合的叶绿素；蓝色代表氨基酸侧链。

Notes: Yellow represented *Spinacia oleracea* LHC II, purple represented FCP from *Phaeodactylum tricornutum*, green represented bound chlorophyll, and blue represented amino acid side chains.

海带叶绿素降解途径可能如下：首先经过脱镁离子反应，叶绿素a脱去 Mg^{2+} 形成脱镁叶绿素a（黄褐色），接下来在脱镁叶绿素水解酶（PPH）作用下发生脱植基反应，脱去植基，生成脱镁叶绿酸a（黄褐色），降解途径如图3所

示, 脱镁叶绿酸 a 单加氧酶 PAO 以脱镁叶绿酸 a 为底物, 通过催化氧原子的加入, 使脱镁叶绿酸 a 的卟啉环在 C₄ - C₅ 键氧化开环, 生成红色叶绿素降解产物 (RCC), 导致绿色彻底丧失, 最后在红色叶绿素降解产物还原酶 (RCCR) 的作用下, 生成无色具有蓝色荧光的初级荧光叶绿素降解产物 (PFCC)。由于 PFCC 不稳定, 最终在植物体内迅速转化为非荧光叶绿素代谢产物 (NCCs)^[14,19-20]。叶绿素 c 不容易发生脱镁反应, 这是由 C₁₇₁ 和 C₁₇₂ 之间的双键与卟啉大环上

不同的不饱和排列相结合造成的, 叶绿素在平面卟啉环上 π - 电子密度随电子向 C₁₇₁ 双键的转移而降低, 使叶绿素分子不那么灵活和完全共轭。同时叶绿素 c 缺乏叶醇基, 因此只能生成叶绿酸 c^[13,21]。叶绿素在加工贮藏过程中如果受到长时间的光照, 则会发生光敏氧化反应, 即叶绿素吸收过量光能会转变为三线态, 然后通过电子将能量传递给氧等, 氧接收电子后会产生单线态氧等活性氧从而破坏膜脂及蛋白质的结构, 使叶绿素遭到破坏, 变成无色^[22]。

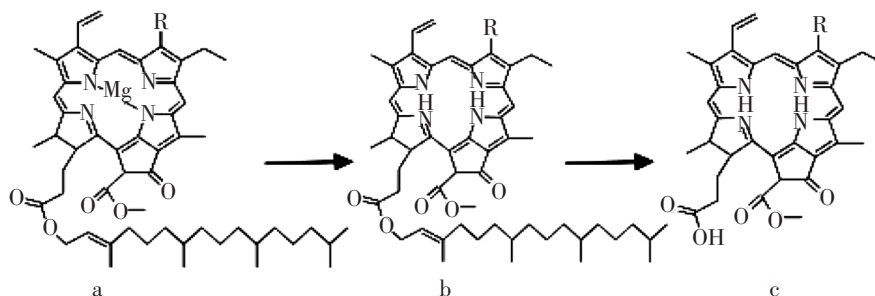


图 3 叶绿素 a 降解途径^[14]

Fig.3 Chlorophyll a degradation pathway^[14]

注: a. 叶绿素 a; b. 脱镁叶绿素 a; c. 脱镁叶绿酸 a。

Notes: a. Chlorophyll a; b. Pheophytin a; c. Pheophorbide a.

当细胞死亡后, 叶绿素从色素 - 蛋白质复合物脱离, 形成不稳定的游离叶绿素。在酸性条件下, 氢离子 (H^+) 会取代叶绿素分子中的 Mg^{2+} , 发生脱镁反应, 生成脱镁叶绿素, 使海带失去绿色; 对脱镁反应的分析表明, 叶绿素能量比脱镁叶绿素高, 能量越高的物质越不稳定, 脱镁叶绿素的热稳定性比叶绿素高, 因此脱镁在能量上是有利的^[21]。在稀碱溶液条件下, 叶绿素比较稳定, 可发生皂化反应, 叶绿素生成叶绿素酸 (盐)、甲醇和叶绿醇, 其中叶绿酸 (盐) 为较稳定的绿色化合物, 但是碱性过强则会加速脱酯反应使叶绿素分解 (吸光值变小)^[23]。在适当条件下, 根据路易斯酸碱理论和软硬酸碱原则, 作为交界碱的吡咯环与硬酸的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 结合较不稳定, 而与属于交界酸的铜离子 (Cu^{2+})、亚铁离子 (Fe^{2+}) 和锌离子 (Zn^{2+}) 等结合才稳定, 因此可以用 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 等金属离子置换叶绿素分子中的 Mg^{2+} , 从而生成绿色长期稳定的金属衍生物^[24]。

1.2 海带中的类胡萝卜素

类胡萝卜素是存在于植物和微生物中的色素, 自然界中的类胡萝卜素有 600 多种, 海带中的类胡萝卜素主要有褐藻黄素、叶黄素和 β - 胡萝卜素。其中最有价值的色素是褐藻黄素, 是褐藻中重要的天然活性成分之一, 在褐藻中的含量最高且只在褐藻及硅藻中发现有褐藻黄素的存在, 海带中岩藻黄素的含量约为 47.5 mg/100 g (干重), 褐藻黄素在叶绿体中与叶绿素 a 和某些蛋白质组成色素 - 蛋白质复合体, 其主要充当叶绿素的辅助色素, 吸收光能并将光能传递给叶绿素, 并有助于光保护^[9]。

类胡萝卜素是由 8 个异戊二烯单位组成的碳氢化合物及其氧化衍生物构成的化合物, 褐藻黄素的结 构图如图 4 所示。类胡萝卜素分子最典型的特征是共轭双键的系统中 π 电子在多烯链上有效地离域, π 电子运动范围变大。由于 $C = C$ 键周围的异构性, 类胡萝卜素可能以不同的构型存在。双键周围的构型称为 E 或 Z, 通常对应于反式和顺式, 顺式异构体的热力学稳定性通常不

如反式异构体,这主要是由于相邻的氢和甲基之间存在空间位阻。因此,类胡萝卜素的反式形式在自然界中更为普遍。此外,围绕单个C-C键旋转也是可能的,因此类胡萝卜素分子可以表现出多种形状和构象^[25]。由于类胡萝卜素含有高

度共轭不饱和结构,因此在高温、氧、氧化剂和光等条件下极不稳定,会发生热降解、氧化和异构化等反应,从而使类胡萝卜素分解、褪色和异构化等^[26]。

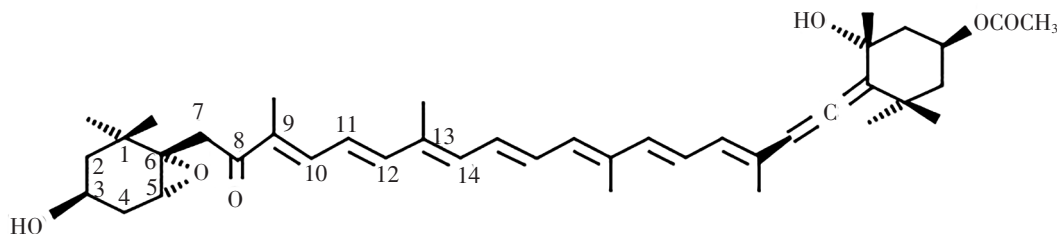


图4 褐藻黄素结构图^[27]

Fig.4 Fucoxanthin structure^[27]

2 加工过程中海带变色机理

海带粗加工主要是通过热烫和盐渍后低温贮藏或晒干制成半成品常温贮藏,精深加工是将海带加工成各种海带制品或用于其他行业的加工。一般果蔬在加工和贮藏过程中绿色损失的原因主要为叶绿素降解和褐变反应,褐变反应包括酶促褐变和非酶促褐变。酶促褐变的发生需要酶、底物(酚类物质)和活性氧3个基本条件,起关键作用的酶主要有过氧化物酶和多酚氧化酶,海带热烫后可以杀灭组织中的酶,盐渍过程中氯化钠(NaCl)可以起到将氧从组织中反应部位排除出去的作用,热烫也能去除组织中的氧气,同时多酚衍生物易被NaCl盐析出来,使海带组织中酚类底物大大减少^[8,28],因此海带加工和贮藏过程中的酶促褐变反应少。非酶褐变主要有焦糖化反应、抗坏血酸反应和美拉德反应3种类型。在没有氨基化合物存在的情况下,组织中的糖类受高温影响脱去水分,生成焦糖,该反应称为焦糖化反应。焦糖化的反应温度要求比较高,一般需要高于100℃才会发生,而在海带的加工和贮藏过程中温度均没有超过100℃,因此推断海带不会发生该褐变反应。抗坏血酸(维生素C)被氧化成为脱氢抗坏血酸,再经脱水和脱羟基成为羟基糠醛,该物质可聚合成为褐色物质,该反应称为坏血酸反应。海带中含维生素C少,因此推断该反应也不是海带褐变的原因。羰基化合物(还原糖类)与氨基化合物(蛋白质类)经

缩合、聚合会生成黑色素,该反应称为美拉德反应或羰氨反应,温度越高,美拉德反应越快,海带虽含有还原糖和蛋白质,会发生美拉德反应,但常温下反应慢^[29-30]。综上所述,海带在加工过程中的呈色变化机理主要是由于叶绿素变化导致的。

2.1 热烫

热烫是指将蔬菜(切分或未切分的)用热水、热蒸汽或微波处理的方式进行短时间的加热,然后立即用冷水冷却,目的是降低酶活,减少微生物作用,更好地保护蔬菜的色泽和质地等^[31]。热烫处理是海带加工过程中的关键步骤之一,将海带热烫处理后可发现,海带颜色会由黄褐色迅速变成鲜绿色,这时需要立即终止热烫进行下一步加工,因为随着热烫时间的增加,颜色又会逐渐变为褐色。目前关于热处理对果蔬色泽等品质特征影响的研究较多^[32-33],然而,关于热加工处理对海带色泽影响的研究却鲜有报道,只能参考其他褐藻的热烫色泽变化研究结果^[34]。在热处理过程中,细胞破裂和叶绿素的损失是绿色植物在热处理过程中最明显的损伤,色素含量的波动是引起海带色泽变化的主要因素之一。当热处理温度高于60℃时,叶绿体发生解体,海带中与叶绿素结合的蛋白结构发生变化,导致叶绿素-蛋白质复合物解体,叶绿素被释放,游离在细胞中,这可能是导致海带在初期热烫后呈现明显绿色的主要原因。然而,扩散在细胞中的叶绿素很不稳定,容易受到环境中高

温、酸和光等的影响。随着热烫时间或者贮藏时间的延长,海带组织中渗出的有机酸,加速了 H^+ 取代叶绿素分子中的 Mg^{2+} ,发生脱镁反应,从而使海带逐渐失去了绿色。类胡萝卜素在有氧条件下经加热处理($0 \sim 100^\circ C$)可发生热氧化降解,产生挥发性和非挥发性化合物,从而发生降解^[26]。褐藻黄素中的色素-蛋白质复合体在高温下会发生变性,色素-蛋白质复合体之间的化学键被破坏,褐藻黄素吸光值减少,褐色变少,有利于叶绿素呈色^[34]。

2.2 盐渍

食盐腌制是古老的食物保藏方法之一。海带在热烫冷却后进行盐渍,在食用之前,腌制的海带在淡水中漂洗,然后进一步加工成海带产品或直接销售。盐渍不仅能延长海带的储存时间,而且在一定程度上保证了其形态及色泽。Li F等^[35]用NaCl对菠菜叶绿素进行处理,发现当NaCl存在时,热处理后菠菜保留了更多的叶绿素,叶绿素的热稳定性提高,说明NaCl对叶绿素有很好的保护作用。这可能是由于NaCl会影响组织中的水活度(Aw),而水活度与水的自由度相关,Aw值越低,水的结合度越高;当NaCl浓度较高时,Aw值趋于较低并保持稳定,Aw的降低说明水分子的结合增强了,NaCl对水分子的强结合作用使得溶液中的水电离作用减少,提供较少的 H^+ ,抑制了 H^+ 的取代反应。另外,由于氧很难溶解于NaCl水溶液中,盐渍可以阻止海带中叶绿素光降解的发生。而且由于NaCl的渗透压能有效抑制微生物对海带的侵蚀,从而加强了海带组织结构的稳定性^[36]。

2.3 干燥

新鲜海带水分含量约为 $750 \sim 900 g \cdot kg^{-1}$,具有较高的水活度,货架期短,通常被晒干或者常规风干以延长其储存时间,但晒干海带由于长时间的光照,色素严重流失,变成棕褐色^[37]。叶绿素降解主要是由于光照产生自由基,自由基是具有未配对电子的分子,其可以从生物膜上的不饱和脂肪酸的亚甲基抽取一个氢原子而最终导致膜脂质过氧化,对生物膜造成损伤,使活性氧中的小分子更容易进入叶绿体,攻击叶绿素叶啉大环双键,促进叶绿素降解^[38]。Zhang M等^[39]研究表明自由基是引起绿色蔬菜在干燥过程中褪

色的主要原因。徐毅等^[40]研究表明光照会引起青花体内活性氧的产生,如超氧自由基(O_2^-)、过氧化氢(H_2O_2)含量增加,导致脂膜过氧化,使叶绿体膜脂肪酸比例的改变,从而导致叶绿素的降解。也有研究认为叶绿素会发生光敏氧化,从而造成叶绿素的降解^[22]。

3 护绿技术

目前海带护绿技术较少且存在一些缺陷,海带在加工和贮藏过程中失绿问题仍然存在,因此有必要探索更优的护绿技术,其他果蔬在颜色保护这方面已有大量的研究,而果蔬的护绿技术和海带的护绿技术具有相通的机理机制,因此可以参考其他果蔬的护绿技术对海带进行护绿。

3.1 短时热烫处理法

热烫是海带加工过程中一个必不可少的环节,它关系着海带的感官性状,可以使海带从黄褐色变成消费者所喜爱的绿色,同时可以钝化过氧化物酶、多酚氧化酶和与叶绿素降解相关的酶,杀灭微生物等^[8]。刘倩等^[32]对上海青进行热烫后,发现在适当热烫条件下青菜的叶绿素质量分数较高,色泽也比较好。然而热烫海带的绿色保持不久,在光、热和酸等环境中发生脱镁反应,很快会失去绿色,需要采取其他方法进行下一步护色。但过度的热烫处理也会造成果蔬中颜色和营养成分的损失,对品质构等品质也会产生较大的影响,刘园等^[41]研究表明热烫的时间过长会使桃表面微观结构塌陷,质构下降,维生素C含量下降。因此,应进一步探讨热烫处理对海带各项理化指标的影响,通过优化确定最佳的热烫工艺条件。

3.2 盐渍法

海带盐渍后呈鲜亮绿色,能较好地保持海带绿色,而且保质期较长,不易受外界环境变化的干扰,易于长途运输和长期贮藏。王晓楠^[42]通过比较不同加工方式对海带色素的影响,结果表明海带经盐渍后其色素含量与新鲜海带相当,说明盐渍处理不会造成海带色素含量的损失,可以用盐渍的加工方式来长期储存海带。Nisha P等^[43]研究表明菠菜热处理后添加2% NaCl能提高菠菜的碱性,从而减慢叶绿素的降解速度,因

此对菠菜的绿色降解具有一定的抑制作用,从而达到护绿的目的。盐渍海带在洗脱盐分进行后续加工过程中叶绿素会因环境因素发生降解,还需采用其他的护色方式护绿。

3.3 低温贮藏法

海带在盐渍后未进行下一步加工前通常会被放入冷库进行低温贮藏,一方面是低温能够对海带进行保鲜,另一方面是海带叶绿素在低温度下较稳定,这可能是因为低温抑制了一些热烫残存的活性酶或细菌等对叶绿素的破坏作用,使叶绿素稳定的时间延长。薛占军等^[44]研究表明,与室温贮藏相比,低温冷藏能显著抑制西兰花色素的降解。刘振等^[45]研究发现低温贮藏延缓了芥蓝贮藏过程中叶绿素的降解。虽然低温冷藏能够较好地保存叶绿素,但随着贮藏时间的延长,叶绿素也会不可避免地发生降解。

3.4 调节 pH 值法

海带在酸性条件中,叶绿素会发生脱镁反应,其结构中的卟啉环易被破坏从而失去绿色。但在稀碱条件下,海带叶绿素会发生皂化反应,叶绿素生成叶绿酸盐和叶绿醇等,颜色保持绿色。潘柯伊等^[46]研究 pH 对复绿海带叶绿素稳定性的影响,发现 pH 在 6~9 之间时,叶绿素相对稳定,当 pH 为 8 时即在微碱状态下最稳定。但这种碱处理法保绿时间不够长且碱性过大(pH>8)会导致营养成分的严重损失,海带中的褐藻酸会转化为可溶于水的褐藻酸钠盐而流失,同时海带表皮易遭破坏^[47]。因此,可在海带产品或热烫水中加入适量磷酸盐或者碳酸盐(磷酸盐和碳酸盐均为 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中允许添加的食品添加剂^[48])保持微碱性或中性,增强叶绿素的稳定性,但经这样处理的海带不耐贮藏和光照。

3.5 金属离子取代护绿法

叶绿素分子中 Mg^{2+} 与卟啉环之间的结合很不稳定,因此在海带加工过程中可以采用金属离子置换叶绿素中的 Mg^{2+} 或者脱镁叶绿素中的 H^+ ,形成绿色的叶绿素金属离子络合物,该金属衍生物化学性质稳定,不容易变色。常用的金属离子主要有 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} ,它们都是人体必需的重要微量元素, Cu^{2+} 比 Zn^{2+} 活性高,取代反

应速度快,但由于 Cu^{2+} 过量会对人体有害,食品中的 Cu^{2+} 也有严格的限量要求,而 Zn^{2+} 允许量较高且 Zn^{2+} 溶液为国标中允许添加的食品添加剂^[48],因此加工生产上可以考虑使用 Zn^{2+} 溶液来对海带进行护绿,但是要严格注意护绿后海带中残留的 Zn^{2+} 含量^[49]。在热烫水中适量添加金属离子,会改善护绿效果,因此可以将热烫处理与金属离子取代护绿两种方法相结合。不过该法也有缺点,比如海带口感变硬,这是因为金属离子可以和海带中的多糖结合,改变了海带的凝胶特性。刘启莲等^[49]用不同金属复绿液对干海带进行复绿,结果表明相比氯化钙溶液,干海带在醋酸锌溶液中复绿 5 min 所得到的复绿效果更佳。

3.6 叶绿素衍生物染色护绿法

叶绿素衍生物是将叶绿素提取出来经皂化反应后再用金属盐取代卟啉中的 Mg^{2+} 而得,主要有叶绿素铜钠盐、叶绿素锌钠盐和叶绿素铁钠盐等,这些均为天然的食品添加剂。用叶绿素衍生物对果蔬产品进行染色,护绿效果远比金属离子取代护绿法效果好,不仅色泽保持时间久,而且残留的金属离子含量低,该方法是目前较为提倡的护绿保色方法^[50]。

3.7 抗氧化剂法

自由基会使叶绿素发生降解,因此可以通过加入抗氧化剂,减少自由基对叶绿素的攻击,从而护绿,其作用机理是抗氧化剂可以释放氢原子,而氢原子可与自由基结合,中和自由基,使自由基转变成较稳定的化合物。常用的抗氧化剂主要有茶多酚、特丁基对苯二酚(TBHQ)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、丁基羟基茴香醚(BHA)、维生素 C(V_C)和维生素 E(V_E)等,这些抗氧化剂均为国标中允许添加的食品添加剂^[48],但也需要严格注意其添加量,潘柯伊等^[46]研究发现 BHT、BHA、 V_C 和 V_E 都能显著提高海带中叶绿素的稳定性。BHT 和 TBHQ 相比维生素成本较低,因此在海带产品加工过程中可加入 BHT 和 TBHQ,或者为了提高海带产品的营养功效也可加入 V_C 和 V_E 。

3.8 高静压(HHP)处理法

近年来,HHP 处理对果蔬色泽质量的影响受到了广泛的关注。HHP 是一种创新的非热处

理工艺,可替代食品的热巴氏杀菌。HHP 处理可杀灭微生物和保持产品稳定,而不影响产品的感官质量^[51]。多项研究表明 HHP 处理能使果蔬颜色保持良好,Wang R 等^[52-53]采用 HHP 处理绿色菠菜并对其相关指标进行研究,结果表明 HHP 处理能较好地保持菠菜的视觉绿色(a 值和 L 值)和稳定叶绿素含量,且 HHP 处理后的样品在储存过程中保持绿色的效果优于热处理后的样品,随着压力等级的增加(200 ~ 600 MPa),这种积极作用更加明显。Li F 等^[35]研究表明 HHP 处理协同 NaCl 处理叶绿素溶液,能使叶绿素的稳定性和保留率都得到提高,目前 HHP 处理还未有在海带护色方面的相关研究。

4 展望

海带护绿是约束海带加工的重要因素之一。众所周知,海带呈绿是由自身所带有的叶绿素引起的,但目前关于海带呈色和变色机理研究较少,需要对其机理做进一步的研究,从而为开发新的护绿技术提供理论依据。目前海带护绿技术尚未成熟,海带在加工和贮藏过程中失绿问题仍然存在,护绿技术的研发对海带产业的发展具有重要的作用,也有良好的市场前景。研究表明果蔬的护绿技术和海带的护绿技术具有相通的机理机制,因此将叶绿素衍生物染色、高静压处理等果蔬的护绿技术应用于海带的护绿可能是今后海带护绿的重要研究方向。

参考文献:

- [1] 宋武林. 海带的主要功能及加工利用研究现状 [J]. 渔业研究, 2016, 38 (1): 81-86.
- [2] 刘晓琳, 许加超, 付晓婷. 海带的功能因子、开发利用的现状 & 展望 [J]. 肉类研究, 2010 (11): 79-82.
- [3] 农业农村部渔业渔政管理局, 全国水产技术推广总站, 中国水产学会. 2021 中国渔业统计年鉴 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- [4] 国家藻类产业技术体系. 海带产业发展报告 [J]. 中国水产, 2021 (8): 23-41.
- [5] 杨立群. 海带中总色素和褐藻黄素的提取分离及其生物活性研究 [D]. 济南: 山东师范大学, 2008.
- [6] Peng Y, Jing H, Bin Y, et al. Chapter 5 - Chemical composition of seaweeds [M] // Tiwari B K, Troy D J. Seaweed Sustainability: Food and Non-Food Applications. San Diego: Academic Press, 2015: 79-124.
- [7] 姚艳艳, 常丽荣, 王晓辉, 等. 海带酶解液的脱色及发酵脱腥工艺研究 [J]. 中国酿造, 2017, 36 (10): 149-153.
- [8] 文星. 苦苣菜护色工艺及叶绿素铁钠盐制备的研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [9] 李斌. 海带岩藻黄素与褐藻多酚提取制备工艺的研究 [D]. 厦门: 集美大学, 2015.
- [10] Kirk J T O. Thermal dissociation of fucoxanthin - protein binding in pigment complexes from chloroplasts of *Hormosira* (Phaeophyta) [J]. Plant Science Letters, 1977, 9 (4): 373-380.
- [11] Aryee A N, Agyei D, Akanbi T O. Recovery and utilization of seaweed pigments in food processing [J]. Current Opinion in Food Science, 2018, 19: 113-119.
- [12] 韩林, 张海德, 万婧. 基于叶绿素的果蔬护绿方法研究进展 [J]. 食品工业科技, 2009, 30 (11): 307-310.
- [13] Chen K, Roca M. In vitro digestion of chlorophyll pigments from edible seaweeds [J]. Journal of Functional Foods, 2018, 40: 400-407.
- [14] Chen K, Roca M. Cooking effects on bioaccessibility of chlorophyll pigments of the main edible seaweeds [J]. Food Chemistry, 2019, 295: 101-109.
- [15] 周百成, 李爱芬, 陈敏. 褐藻光合作用色素 - 蛋白质复合物——研究进展和问题 [J]. 植物学通报, 1999, 16 (4): 365-371.
- [16] 毕燕会, 周志刚. 杂色藻类褐藻素 - 叶绿素 a/c 结合蛋白的研究现状 [J]. 上海水产大学学报, 2007, 16 (2): 185-191.
- [17] 徐冉, 侯和胜, 佟少明. 藻类叶绿素 a/叶绿素 b 型捕光蛋白复合体结构与功能的研究进展 [J]. 天津农业科学, 2016, 22 (2): 31-34.
- [18] 徐才哲, 王文达, 艾鹏飞, 等. 三角褐指藻岩藻黄素 - 叶绿素蛋白复合体的分离纯化和功能研究 [J]. 水生生物学报, 2016, 40 (1): 109-115.
- [19] 陈俊毅, 朱晓宇, 蒯本科. 绿色器官衰老进程中叶绿素降解代谢及其调控的研究进展 [J]. 植物生理学报, 2014, 50 (9): 1315-1321.
- [20] 靳思玉, 李苗苗, 曹阳. 苜蓿青贮过程中叶绿素降解代谢研究进展 [J]. 中国饲料, 2019 (3): 14-17.

- [21] Chen K, Roca M. Cooking effects on chlorophyll profile of the main edible seaweeds [J]. Food Chemistry, 2018, 266: 368–374.
- [22] 汪洋, 邓惠玲, 阚建全. 单色光照射对鲜青花椒叶绿素降解的实验研究 [J]. 食品工业科技, 2013, 34 (10): 142–145.
- [23] 吴荣金, 林泽浩, 陈键, 等. 凤眼莲叶叶绿素的提取及其性质的稳定性 [J]. 仪器仪表与分析监测, 2007 (1): 32–33.
- [24] 魏宝峰, 赵世匡, 黄捷. 叶绿素的化学变化机理及其绿色保护途径 [J]. 大连轻工业学院学报, 1994, 13 (3): 49–55.
- [25] Jomova K, Valko M. Health protective effects of carotenoids and their interactions with other biological antioxidants [J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2013, 70: 102–110.
- [26] 孟凡来, 赵昶灵, 段丽斌, 等. 高等植物类胡萝卜素生物降解途径研究进展 [J]. 中国农学通报, 2013, 29 (24): 143–150.
- [27] Bae M, Kim M B, Park Y K, et al. Health benefits of fucoxanthin in the prevention of chronic diseases [J]. Biochim Biophys Acta Molecular and Cell Biology of Lipids, 2020, 1865 (11): 158618.
- [28] 杨明. 浅色蔬菜盐渍保鲜中变色反应及色泽控制 [J]. 食品工业科技, 1997 (4): 66–68.
- [29] 赵鹏. 海带中岩藻黄素的提取与纯化工艺研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [30] 江玲. 脱水蔬菜贮藏过程中变色问题的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [31] 余翔, 苗修港, 张贝贝, 等. 热烫处理对南瓜叶化学成分及色泽的影响 [J]. 食品科学, 2016, 37 (7): 44–49.
- [32] 刘倩, 张慙, 容小红, 等. 热烫前处理对青菜中酶活性及色泽的影响 [J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32 (10): 1031–1036.
- [33] 刘威, 张云川, 赵美华, 等. 不同漂烫温度对西兰花品质指标的影响 [J]. 农产品加工 (学刊), 2007 (1): 86–88.
- [34] 马正然, 姜启兴, 许艳顺, 等. 羊栖菜在热烫处理过程中的色泽变化 [J]. 食品与生物技术学报, 2016, 35 (10): 1106–1112.
- [35] Li F, Zhou L, Cao J, et al. Aggregation induced by the synergy of sodium chloride and high-pressure improves chlorophyll stability [J]. Food Chemistry, 2021, 366: 130577.
- [36] 寇彦周. 荷叶的变色机理与护绿技术的研究 [D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2013.
- [37] Perry J J, Brodt A, Skonberg D I. Influence of dry salting on quality attributes of farmed kelp (*Alaria esculenta*) during long-term refrigerated storage [J]. Food Science and Technology, 2019, 114: 108362.
- [38] 马士成. 叶绿素衍生物光敏助氧化作用的生物学效应研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [39] Zhang M, Ding X, Gu Z, et al. Pigmental improvement of green vegetables by controlling free radicals during heat dehydration [J]. Drying Technology, 1998, 16 (1&2): 333–339.
- [40] 徐毅, 阚建全. 青花椒干燥过程叶绿素光降解原因初探 [J]. 中国食品学报, 2015, 15 (11): 135–141.
- [41] 刘园, 肖广健, 陈飞, 等. 热烫方式对桃微观结构、酶促褐变及相关品质的影响 [J]. 食品工业科技, 2021, 42 (20): 183–190.
- [42] 王晓楠. 海藻中高抗氧化活性色素的筛选 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.
- [43] Nisha P, Singhal R S, Pandit A B. A study on the degradation kinetics of visual green colour in spinach (*Spinacea oleracea* L.) and the effect of salt therein [J]. Journal of Food Engineering, 2004, 64 (1): 135–142.
- [44] 薛占军, 宋永格, 王俊玲, 等. 低温冷藏对西兰花营养品质和叶绿素荧光特性的影响 [J]. 河北农业大学学报, 2016, 39 (4): 52–56.
- [45] 刘振, 唐蕾, 王海鸥, 等. 低温贮藏和短波紫外线辐照对芥蓝采后叶绿素降解及脱镁叶绿素酶活性的影响 [J]. 食品工业科技, 2013, 34 (15): 332–334.
- [46] 潘柯伊, 芮汉明, 张立彦. 复绿海带中叶绿素稳定性研究 [J]. 食品工业科技, 2012, 33 (1): 141–143.
- [47] 刘志刚, 王昌各. 影响盐渍海带结质量品位诸因子的探讨 [J]. 中国水产, 1997 (7): 34.
- [48] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [49] 刘启莲, 张立彦, 芮汉明. 海带复绿及脱色条件研究 [J]. 食品工业科技, 2011, 32 (11): 270–272.
- [50] 焦凌梅, 袁唯. 绿色蔬菜加工中护绿技术的研究及进展 [J]. 保鲜与加工, 2004, 4 (1): 11–14.
- [51] Tsevdou M, Gogou E, Taoukis P. High hydrostatic pressure processing of foods [M] //Chemat F,

- Vorobiev E. Green Food Processing Techniques. A-vignon: Academic Press, 2019: 87 – 137.
- [52] Wang R, Wang T, Zheng Q, et al. Effects of high hydrostatic pressure on color of spinach puree and related properties [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2012, 92 (7): 1417 – 1423.
- [53] Wang R, Xu Q, Yao J, et al. Post – effects of high hydrostatic pressure on green color retention and related properties of spinach puree during storage [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2013, 17: 63 – 71.

An overview of discoloration mechanism and green protection technologies of *Laminaria japonica*

CHEN Tingru¹, WANG Yin¹, WANG Xiaoling^{1,2}, SU Jie^{1*}

(1. Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361013, China;

2. College of Marine Food and Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The output of *Laminaria japonica* is huge in China, but there are less *L. japonica* deep – processing products. *L. japonica* green protection is one of the important factors restricting deep – processing. The chlorosis of *L. japonica* is caused by H^+ replacing Mg^{2+} in the porphyrin ring of chlorophyll, resulting in the formation of pheophytin, which makes *L. japonica* lose green. In view of the discoloration and chlorosis of *L. japonica* during processing and storage, this paper summarized the discoloration mechanism of *L. japonica* and the common green protection technologies in processing, in order to provide enlightenment for the green protection technologies direction of *L. japonica*.

Key words: *Laminaria japonica*; chlorophyll; discoloration; chlorosis; green protection