橄榄坯快速脱硫方法的研究

叶晓蕾

(广州双桥股份有限公司，广东广州 510280) (华南农业大学食品学院，广东广州 510642)

摘要：本文采用清水浸泡、柠檬酸溶液浸泡及冷冻预处理 3 种方法对降低橄榄坯中二氧化硫含量的效果进行了研究。结果表明：添加柠檬酸的脱硫效率高于清水浸泡，对橄榄坯作冷冻预处理可以加快脱硫速度，但这两种方法单独使用需时较长且会对橄榄外观产生不利影响。将两种方法结合脱硫，通过 $L_9(3^3)$正交实验得知，最佳的快速脱硫方法为：-12 ℃冷冻 60 min 后用 50 ℃、0.10%柠檬酸、溶液与橄榄坯质量比为 2:1 浸泡 60 min。该方法可使橄榄坯中二氧化硫含量在 2 h 内由 0.83 g/kg 下降至 0.29 g/kg，符合国家制定的不超过 0.35 g/kg 的要求。

关键词：橄榄；二氧化硫含量；脱硫；正交试验

文章篇号：1673-9078(2012)5-521-523

Research of Rapid Desulfurization Methods for Chinese Olive

YE Xiao-lei

(Guangzhou Shuangqiao CO., Ltd, Guangzhou 510280, China)

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Effect of desulfurization on sulfur dioxide content in Chinese olive was studied by three methods including water soaking, citric acid solution soaking and frozen pretreatment. Results showed that citric acid solution had better desulfurization effect on Chinese olive than water soaking. Frozen pretreatment had a positive effect on desulfurization. Combining frozen pretreatment with citric acid solution could enhance desulfurization effect. By the orthogonal test, the optimal method for rapid desulfurization of Chinese olive was as follows: olive-freezing temperature -12 ℃, freezing time 60 minutes, ratio of 0.10% citric acid solution to olive 2:1, soaking temperature 50 ℃, and soaking time 60 minutes. Within 2 hours, sulfur dioxide content in olive had been decreased to 0.29 g/kg, which was in conformity to the national standards.

Key words: olive; sulfur dioxide content; desulfurization; orthogonal experiment

橄榄是我国名优亚热带水果，颜色为青绿色，属于核果，俗称青果，原产广东、海南及福建，果味甘涩而带有香气，除鲜食外，还加工成各式凉果。橄榄果实营养丰富，具有较高的药用价值和保健作用。橄榄的含钙量为水果之冠，每 100 g 鲜果肉可达到 204 mg，此外还含有较丰富的蛋白质、脂肪、碳水化合物、维生素 A 和 C 以及钙、磷、铁等矿物质[1]。

亚硫酸盐通常是指二氧化硫及能够产生二氧化硫的无机性亚硫酸盐的统称，包括二氧化硫(SO_2)、硫磺、亚硫酸(H_2SO_3)、亚硫酸盐(如 Na_2SO_3)、亚硫酸氢盐(如 $NaHSO_3$)、焦亚硫酸盐(如 $Na_2S_2O_5$)、低亚硫酸盐(如 $Na_2S_2O_4$)等。亚硫酸盐中真正起作用的是其中的有效二氧化硫[2,3]。

在水果保藏过程中，常用二氧化硫熏蒸和亚硫酸盐溶液浸泡果蔬，以起到防腐、漂白及防止褐变的作用。但是若方法应用不当，比如半成品中过量使用亚硫酸盐，或在制作成品前脱硫不足，就会造成产品中的二氧化硫残留超标，危害身体健康[4]。国家规定凉果类食品的二氧化硫含量≤0.35 g/kg。

收稿日期：2012-02-06

基金项目：广东省教育部产学研结合项目（2007B090200010、2010B090400106）

作者简介：叶晓蕾，女，助理工程师，在读硕士

1 材料与方法

1.1 试验材料

橄榄坯，新兴马林食品公司提供。

1.2 试验试剂

1.2.1 甲醛吸收液贮备液

称取 2.04 g 邻苯二甲酸氢钾和 0.364 g EDTA-2Na 溶于水中，加入 5.5 mL 37%甲醛溶液，用水稀释至 1000 mL，临用时用水稀释 10 倍使用。

1.2.2 二氧化硫标准溶液

称取 0.2 g Na2SO3 及 0.01 g EDTA-2Na 溶于 200 mL 新煮沸并冷却的水中，配成二氧化硫标准溶液，标定浓度后用甲醛吸收液稀释成每毫升含 2 μg 的二

氧化硫标准使用液，贮于冰箱中可保存 1 个月。

1.2.3 盐酸副玫瑰苯胺溶液（0.5 g/L）

称取 0.2 g 盐酸副玫瑰苯胺，用 1 mol/L 盐酸溶液溶解并稀释至 100 mL，吸取稀释液 25 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 30 mL 浓磷酸，用水稀释至刻度。

1.2.4 其他试剂

亚铁氰化钾、乙酸锌、氨基磺酸钠，均为分析纯。试验用水均为去离子水。

1.3 试验仪器

SKFe-01B 型电热恒温鼓风干燥箱（湖北省黄石市医疗器械厂），HH-S11 型电热恒温水浴锅（上海悦丰仪器仪表有限公司），多功能打浆机（日本），超低温冰箱（日本），SV-1141 型可见分光光度计（SCINCO）

1.4 试验方法

1.4.1 样品处理

将橄榄坯以 30 颗为一组分成若干组，分别采用清水浸泡（清水与橄榄坯的质量比为 2:1）、柠檬酸溶液浸泡（溶液与橄榄坯的质量比为 2:1）及超低温冰箱冷冻三种方法进行脱硫处理。

1.4.2 待测液的制备

将橄榄坯去核后研磨均匀，称取 5.0 g（精确到 0.0001 g）试样以少量水湿润并移入 100 mL 容量瓶中，加入 20 mL 甲醛吸收液浸泡 4 h，加入亚铁氰化钾及乙酸锌溶液各 2.5 mL，最后用水稀释至刻度，过滤后备用。

1.4.3 二氧化硫含量的测定

二氧化硫含量测定采用甲醛吸收-盐酸副玫瑰苯胺法[5]。配制一系列浓度的二氧化硫溶液：吸取 0.00、0.20、0.40、0.80、1.00、1.50、2.00 mL 二氧化硫标准使用液，分别置于 25 mL 具塞比色管中，用甲醛吸收液定容至 10 mL。各管中分别加入 0.5 mL 氨基磺酸钠溶液及 1 mL 盐酸副玫瑰苯胺溶液，摇匀后静置 20 min，在 560 nm 处测定其吸光度。以浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制二氧化硫的标准曲线。其回归方程为：y=0.1748x+0.0008，线性相关系数 R^2=0.9988。

样品液的测定：吸取 1 mL 样品滤液于 25 mL 具塞比色管中，用甲醛吸收液定容至 10 mL，加入 0.5 mL 氨基磺酸钠溶液及 1 mL 盐酸副玫瑰苯胺溶液，摇匀后静置 20 min，在 560 nm 处测定吸光度。根据标准曲线计算其二氧化硫含量。

2 结果与讨论

2.1 浸泡温度的确定

橄榄中的亚硫酸盐在水中会水解生成亚硫酸，亚硫酸不稳定，常温下易分解，升高温度能够促使其转变成二氧化硫[6]。此外，温度的升高也可促进组织中游离的二氧化硫及亚硫酸盐通过扩散作用从果肉转移到溶液中。但是为了保证产品的脆度和避免发生“煮熟”现象，处理温度不宜过高，本脱硫实验的浸泡温度全部采用 50 ℃。

2.2 50 ℃清水浸泡对橄榄坯二氧化硫含量的影响

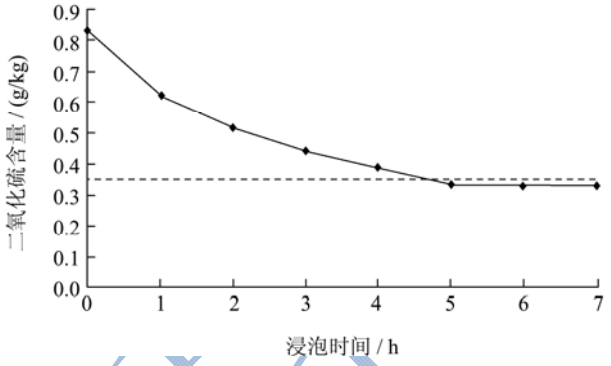


图 1 50℃清水浸泡对橄榄坯二氧化硫含量的影响

Fig.1 Effect of 50℃ water soaking on sulfur dioxide content in olive

对用 50 ℃清水浸泡的橄榄坯，每 1 h 取样测定其二氧化硫含量。由图 1 可知，随着浸泡时间延长，橄榄坯的二氧化硫含量不断下降。浸泡的第 1 h 中二氧化硫含量下降速度较快，之后下降速度有所减慢；当浸泡时间达 5 h 后，橄榄坯的二氧化硫含量降至低于 0.35 g/kg，之后再将浸泡时间延长 2 h，其二氧化硫含量没有明显变化。

2.3 柠檬酸浓度对橄榄坯二氧化硫含量的影响

在 50 ℃下，用不同浓度的柠檬酸溶液[7]进行浸泡，橄榄坯二氧化硫含量随时间的变化如图 2 所示。

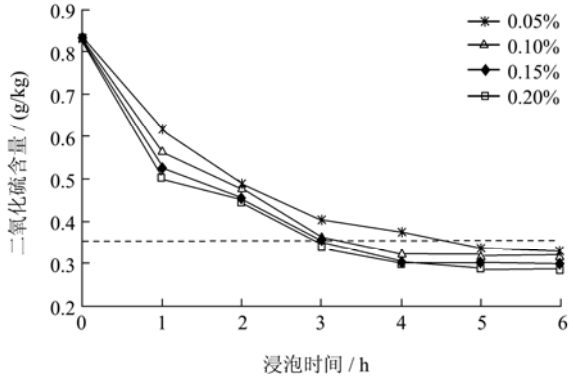


图 2 柠檬酸浓度对橄榄坯二氧化硫含量的影响

Fig.2 Effect of concentration of citric axid solution on sulfur dioxide content in olive

由图 2 可知，在相同的浸泡时间内，橄榄坯的二氧化硫含量随柠檬酸溶液浓度的升高而降低，0.05%柠檬酸溶液浸泡 5 h 后橄榄坯的二氧化硫含量降至 0.35 g/kg 以下，用 0.10%或 0.15%柠檬酸溶液浸泡 4 h

就能达到相同的效果；浸泡 5 h 后柠檬酸溶液的浓度对橄榄坯的二氧化硫含量影响不显著。结合图 1 和图 2，清水浸泡 5 h 二氧化硫含量降至 0.35 g/kg 以下，用柠檬酸溶液浸泡最快 3 h 就可达到同样的效果，由此可知柠檬酸能够加快橄榄的脱硫进程。

用柠檬酸溶液浸泡脱硫的原理是：柠檬酸可促使亚硫酸盐和二氧化硫在水中生成的亚硫酸、酸式亚硫酸根离子和亚硫酸根离子转变成亚硫酸，并分解生成二氧化硫，然后二氧化硫通过分子扩散作用从橄榄坯转移到水溶液中，从而实现脱硫。

2.4 冷冻预处理对橄榄坯二氧化硫含量的影响

把橄榄坯放入温度为-12 ℃的低温冰箱中，分别在 0.5 h、1 h、2 h 后取样放入 50 ℃清水中浸泡，并与未经冷冻直接浸泡的样品进行对比，测定二氧化硫含量随浸泡时间的变化结果如图 3 所示。

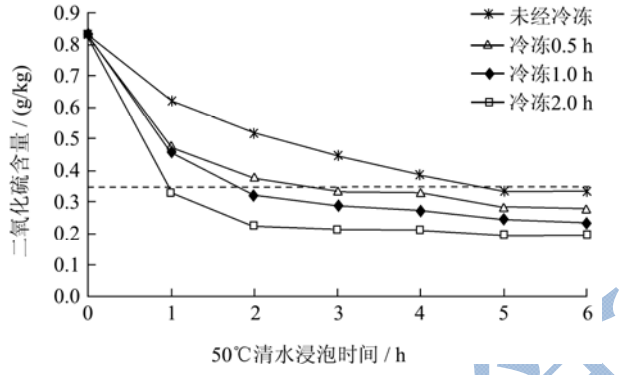


图 3 冷冻预处理对橄榄坯二氧化硫含量的影响

Fig.3 Effect of frozen pretreatment on sulfur dioxide content in olive

由图 3 可知，冷冻预处理时间对橄榄坯二氧化硫含量有明显影响。经过冷冻的橄榄坯与未经冷冻的比较，其二氧化硫含量下降的速度明显加快。而且冷冻预处理时间越长，所用的浸泡时间越短。这是因为低温处理使橄榄坯中的水分生成冰结晶，这些冰结晶可以刺破细胞，破坏组织结构，使果肉中的二氧化硫及亚硫酸盐更易于溶出，转移到外部环境中。冷冻时间越长，水分凝结程度越高，生成的冰结晶数量越多，越有利于刺破细胞释放果肉中的亚硫酸及其盐类。

从外观看，冷冻 1 h 的橄榄坯开始干瘪僵硬、部分表面破损，放入 50 ℃清水中浸泡后表面皱褶不均，外观品质下降，因此冷冻的时间以不超过 1 h 为宜。

2.5 快速脱硫方法的研究

从以上实验结果得知，柠檬酸溶液浸泡以及冷冻预处理都能降低橄榄坯中二氧化硫含量，但这两种方法单独脱硫用时太长，长时间泡酸或冷冻均会对橄榄的外观品质造成不良影响。因此，尝试采用两种方法结合脱硫。

设定冷冻温度为-12 ℃，柠檬酸溶液浸泡温度为 50 ℃，根据两种方法的脱硫效果及对橄榄坯感官品质的影响，进行 $L_9(3^3)$正交试验，结果如表 1 所示。

表 1 冷冻预处理及柠檬酸浸泡结合脱硫正交试验

Table 1 Orthogonal test of desulfurization combined with frozen pretreatment and citric acid solution soaking

试验号	因素			二氧化硫含量/(g/kg)
	A (冷冻时间/min)	B (柠檬酸溶液浓度/%)	C (柠檬酸溶液浸泡时间/min)	
1	1(20)	1(0.05)	1(30)	0.52
2	1	2(0.10)	1(60)	0.29
3	1	3(0.15)	1(90)	0.42
4	2(40)	1	4	0.56
5	2	2	3	0.26
6	2	3	1	0.43
7	3(60)	1	3	0.48
8	3	2	1	0.32
9	3	3	2	0.22
K_1	1.23	1.56	1.26	
K_2	1.25	0.87	1.07	
K_3	1.02	1.07	1.16	
R	0.23	0.69	0.19	

表 2 快速脱硫方法验证试验

Table 2 The test experiment of rapid desulfurization

试验号	因素			二氧化硫含量/(g/kg)
	A	B	C	
10	60	0.10	60	0.29

从极差 R 来看，各因素对橄榄坯二氧化硫含量影响程度的大小顺序为柠檬酸溶液浓度 B＞冷冻时间 A＞柠檬酸溶液浸泡时间 C。由极差分析可得，脱硫效果最佳的组合为 $A_3B_2C_2$。将该组合进行验证试验，如表 2 所示。由验证试验结果可得，该组合的二氧化硫含量低于 0.35 g/kg，符合国家对于凉果中二氧化硫残留量的规定，所以确定为快速脱硫最佳组合，即-12 ℃冷冻 60 min 后用 50 ℃、0.10%柠檬酸溶液浸泡 60 min。

3 结论

3.1 柠檬酸溶液浸泡和冷冻预处理均能加快脱硫进程，但是单独采用其中一种方法脱硫至少需要 3 h。将两种方法结合脱硫只需 2 h，有效缩短脱硫时间，果肉的色泽和硬度得到了更好的保持。

3.2 柠檬酸溶液浸泡和冷冻预处理均为新型的脱硫方法，目前还没有文献对这方面进行记载。两种方法均能促进脱硫，可作为脱硫新方法应用于凉果类食品

的生产中。但使用时应注意以下两点：一、由于酸溶液会使果肉组织溶出并腐蚀设备，因此所用柠檬酸溶液的浓度不宜过高，适宜浓度为 0.10%~0.15%；二、过长时间冷冻会引起橄榄内部脱水、表面龟裂，适宜的冷冻时间为≤60 min。

参考文献

[1] 周德庆,张双灵,辛胜昌.亚硫酸盐在食品加工中的作用及其应用[J].食品科学,2004,25(12):198-201

[2] 黄苇,孙远明,余小林,等.蜜李坯中二氧化硫脱除方法的研究[C].中国农业工程学会 2005 学术年会论文集,149-152

[3] 党卫红,任平国.亚硫酸盐生殖毒性研究[J].现代食品科技,2009,25(4):373-375

[4] 黄晓钰,刘邻渭.食品化学综合实验[M].北京:中国农业出版社,2002

[5] 杨文英,王芳.甲醛吸收－盐酸副玫瑰苯胺法测定食品中的亚硫酸盐[J].中国卫生检验杂志,2006,16(4):400-402

[6] Yang L, Stulen I, Kok L J. Sulfur dioxide: Relevance of toxic and nutritional effects for Chinese cabbage [J]. Environmental and experimental botany, 2006, 57(3): 236-245

[7] 朱永胜,王金水,渠琛玲,等.柠檬酸处理对小麦面筋蛋白酶解特性的影响[J].现代食品科技,2011,27(3):291-295

现代食品科技