

新型凉果褐变抑制剂的研制

杨舜莲, 陈锦英, 夏艳秋, 麦凤玲, 欧仕益

(暨南大学食品科学与工程系, 广东广州 510632)

摘要: 为解决广式凉果中二氧化硫超标的问题, 本研究以苹果切片和青梅作为模型, 进行单一因素和复配试验, 通过测定白度、吸光度并结合感官评价, 研发出新型的抑制凉果褐变添加剂。结果表明: 鲜切苹果片腌制 1 d 的抑制褐变效果最为理想; 1.25 mg/g L-半胱氨酸盐酸盐、2 mg/g 异抗坏血酸、5 mg/g 柠檬酸和 0.625 mg/g 亚硫酸氢钠对苹果片(腌制 1 d)褐变均有较好抑制效果; 由感官评价可知, L-半胱氨酸盐酸盐的抑制凉果褐变效果强于亚硫酸氢钠; 用异抗坏血酸、柠檬酸、L-半胱氨酸盐酸盐进行复配试验, 得出最佳配方: 1.25 mg/g L-半胱氨酸盐酸盐、5 mg/g 柠檬酸、1 mg/g 异抗坏血酸。试验表明: L-半胱氨酸盐酸盐及其复配可用于抑制凉果褐变。

关键词: 凉果; 添加剂; 抑制褐变

文章编号: 1673-9078(2012)5-534-537

Development of a Browning Inhibitor for Preserved Fruits

YANG Shun-lian, CHEN Jin-ying, XIA Yan-qiu, MAI Feng-ling, OU Shi-yi

(Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: In order to solve the problem in excess use of sulfur dioxide in Cantonese-style preserved fruits, new food additives formula that could inhibit browning of preserved fruits was developed using apple slices and greengages as experimental models. Analysis of the apple slices treated by the new food additive showed that browning phenomena was significantly inhibited after a one-day curing treatment under the following conditions: 1.25 mg/g L-Cysteine hydrochloride, 2 mg/g ascorbic acid, 5 mg/g citric acid and 0.625 mg/g sodium bisulfite. Sensory evaluation showed that L-Cysteine hydrochloride had better browning inhibition effect than sodium bisulfite on preserved fruits. The highest browning inhibition effect was achieved in preserved fruits by using a composite formula, which contained 1.25 mg/g of L-Cysteine hydrochloride, 1 mg/g ascorbic acid and 5 mg/g citric acid. These results indicated that L-Cysteine hydrochloride and its mixture with other inhibitors showed potential application in preserved fruits for inhibition of browning.

Key words: preserved fruits; food additive; browning inhibition

二氧化硫由于具有防腐和漂白作用, 广泛应用于广式凉果的加工过程中。然而, 过多的二氧化硫会在体内蓄积, 严重损害胃肠、肝脏等器官的健康, 并会出现呼吸困难、腹泻、呕吐等症状^[1]。2007 年广式凉果在京因二氧化硫含量^[2]超标下架, 使企业的效益和凉果的声誉严重受损。近年来国内对抑制凉果褐变添加剂的研究较少, 且其他具有抑制褐变作用的食物添加剂(除二氧化硫)尚未应用于凉果实际生产中。为了促进凉果行业的健康发展、保护消费者的健康权益, 研发新型的抑制凉果褐变添加剂具有重要意义。目前, 抑制褐变添加剂主要有二氧化硫或亚硫酸氢钠、L-半胱氨酸盐酸盐、异抗坏血酸、柠檬酸等。二氧化硫或

收稿日期: 2012-02-29

基金项目: 2010 年广东省大学生创新实验项目 (1055910002)

作者简介: 杨舜莲 (1989-), 女, 本科在读, 研究方向为食品质量与安全

通讯作者: 欧仕益 (1963-), 男, 教授, 博导, 研究方向为功能性食品和食品化学

亚硫酸氢钠主要通过不可逆的与醌生成无色的加成产物, 同时具有漂白作用, 降低褐变程度^[3]。L-半胱氨酸盐酸盐主要与醌生成无色化合物或将醌还原成无色酚类物质, 从而抑制褐变^[4]。异抗坏血酸、柠檬酸对多酚氧化酶^[5]的辅基铜离子有螯合作用, 降低酶的催化活力; 同时, 异抗坏血酸可还原醌类物质成无色酚类物质^[6]或消耗氧, 起到竞争性抑制作用^[7]。大多数食品中多酚氧化酶的最适 pH 为 4~7^[8], 可在食品中加入酸性物质调节 pH 来抑制褐变, 常用的有抗坏血酸、柠檬酸等^[9]。本研究以苹果切片和青梅作为模型, 通过单一因素试验筛选出具有较好抑制褐变效果的添加剂, 并进行相应的复配试验, 研发出一种新型的抑制凉果褐变的添加剂。

1 材料及方法

1.1 主要实验材料及试剂

新鲜日本富士苹果, 暨南大学兴安超市, 于 4 °C

下冷藏;新鲜青梅,石牌水果市场,于4℃下冷藏;粗盐,产自江西省宜春市;去离子水。

L-半胱氨酸盐酸盐(L-Cys-HCl)、亚硫酸氢钠(NaHSO₃)、异抗坏血酸(异Vc)、柠檬酸(CA)、植酸(PA)、草酸钠(NaOA)广州化学试剂厂,分析纯。

1.2 实验仪器与设备

WSD-3U 荧光白度仪:采用 Hunter Lab 色系统,北京康光仪器有限公司;UV-9600 紫外可见分光光度计,北京瑞利分析仪器公司;EL104 电子天平、PL602-S 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;TDL-40B 台式离心机,上海安亭科学仪器厂;搅拌机,飞利浦家用电器有限公司;多功能水果刨刀;200 目混纺滤布。

1.3 实验方法

1.3.1 工艺流程

挑选7至8成熟青梅→腌制→捞出来进行晾干→青梅捣浆、离心、过滤→测定吸光度

挑选成熟度均一的新鲜苹果→腌制→捞出晾干→白度测定

1.3.2 单一因素的预实验:以苹果切片为模型,研究抑制褐变添加剂在不同浓度下的抑制效果

取出冷藏苹果(要求无机械损伤、无虫害,大小和成熟度均一)清洗并去皮,用刨刀均匀切片成约2 mm(实验过程中发现苹果不同部位的褐变速度不同,其中,靠近果核的苹果片更易褐变而影响实验,所以这些部位不采用),浸泡于冷水待用。称取21份苹果切片(50g/份,按20%的比例加入粗盐),其中1份为空白对照,其余分别加入不同浓度的褐变抑制添加剂:L-半胱氨酸盐酸盐(L-Cys-HCl)、亚硫酸氢钠(NaHSO₃)、异抗坏血酸(异Vc)、植酸、草酸钠、柠檬酸,质量浓度如表1。

表1 抑制褐变所用的不同添加剂浓度

Table 1 Different concentrations of the ingredients used for browning inhibition of fruits

种类	浓度/(mg/g)				
L-半胱氨酸盐酸盐	1.25	1.5	1.75	2	2.25
亚硫酸氢钠	0.625	0.75	0.875	1	1.125
异抗坏血酸	1	2	3	4	6
植酸	0.5	0.75	1	1.25	1.5
草酸钠	4	5	6	7	8
柠檬酸	5	10	15	20	25

分别对腌制1 d、2 d、3 d后的苹果片进行连续9 d 的白度测定^[10],每组样品做3个平行,并计算平均值,记录数据并处理。

1.3.3 L-半胱氨酸盐酸盐与亚硫酸氢钠抑制青梅褐变

的效果比较

根据预实验的结果,以青梅为实验对象,对比L-半胱氨酸盐酸盐与亚硫酸氢钠抑制青梅褐变的效果。

取11份新鲜约7至8成熟的青梅(1000 g/份,按20%的比例加入粗盐腌制),其中1份为空白对照,其余分别加入不同浓度的L-半胱氨酸盐酸盐和亚硫酸氢钠(按表1)。腌制18 d后捞出,在托盘上贴好标签,每个浓度30颗青梅,放入37℃恒温烘箱中进行烘干,每天随机选取3颗青梅去核,称重,按青梅和蒸馏水质量比1:10,加入蒸馏水一并倒入搅拌机中进行捣浆,搅拌2 min,青梅汁以3000 r/min离心15 min,200目混纺纱布过滤上清液,用紫外分光光度计测定其在410 nm^[11]下的吸光度(蒸馏水作空白),每组测三次,取平均值,做好数据记录。

1.3.4 抑制剂的复配

以正交试验确定抑制凉果褐变复合添加剂的最佳配比。青梅处理过程如1.3.3,每隔4~7 d测一次吸光值。

1.3.5 分析测试

1.3.5.1 白度的测定

取腌制后的苹果切片平铺于色差计比色杯内,采用 Hunter Lab 表色系统,测定 L、a、b^[12]参量并根据公式计算出表色系统中的亮度值 Wh(即白度)^[13],再将试验样品与空白样品白度做差得出ΔWh。

1.3.5.2 吸光度测定

采用分光光度法,以蒸馏水作参比,取已稀释10倍的澄清青梅汁(离心分离并过滤)于1 mL的比色皿中,在410 nm下用UV-9600型紫外可见分光光度计测定其吸光度。

2 结果及讨论

2.1 添加剂对鲜切苹果片褐变的抑制效果

2.1.1 从感官角度初筛出具有较好抑制褐变效果的添加剂

通过小试并采用感官评价方法得出:植酸、异抗坏血酸、柠檬酸、草酸钠各自抑制褐变的效果总体上不如L-半胱氨酸盐酸盐和亚硫酸氢钠,但是还是有一定效果。其中,植酸成本高,效果稍差;食品添加剂法规规定草酸钠不能用于凉果加工,故植酸和草酸钠没有用于后续研究,确定以L-半胱氨酸盐酸盐、异抗坏血酸、柠檬酸和亚硫酸氢钠进行单因素试验。

2.1.2 腌制时间对苹果切片褐变的影响

根据图1~3的结果显示:腌制1 d,L-半胱氨酸盐酸盐和亚硫酸氢钠抑制苹果片褐变效果最佳。腌制天数为2 d和3 d时,抑制褐变添加剂也会对苹果褐变产生影响,但是规律不明显。因此,从已有试验数据分析可

初步推断：腌制一天的抑制褐变效果最为理想。

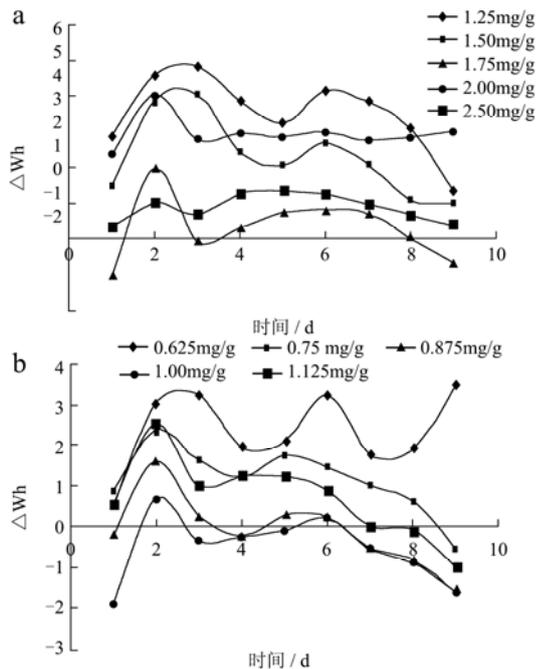


图1 不同浓度L-半胱氨酸盐酸盐 (a) 和亚硫酸氢钠 (b) 腌制1 d 后苹果片白度变化

Fig.1 Color changes of apple slices at different storage time after treated with L-cysteine hydrochloride (a) and sodium bisulfate (b) for 1 day

由图1得，L-半胱氨酸盐酸盐的最佳质量浓度为 1.25 mg/g，亚硫酸氢钠为0.625 mg/g。

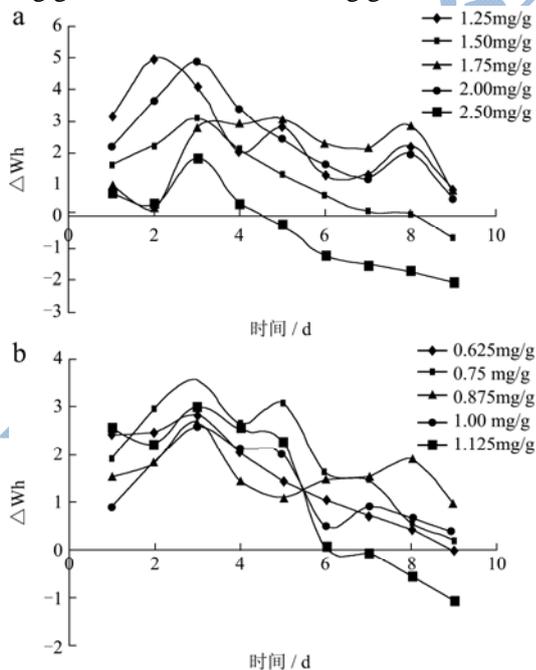


图2 不同浓度L-半胱氨酸盐酸盐 (a) 和亚硫酸氢钠 (b) 腌制2 d 后苹果片白度变化

Fig.2 Color changes of apple slices at different storage time after treated with L-cysteine hydrochloride (a) and sodium bisulfate (b) for 2 days

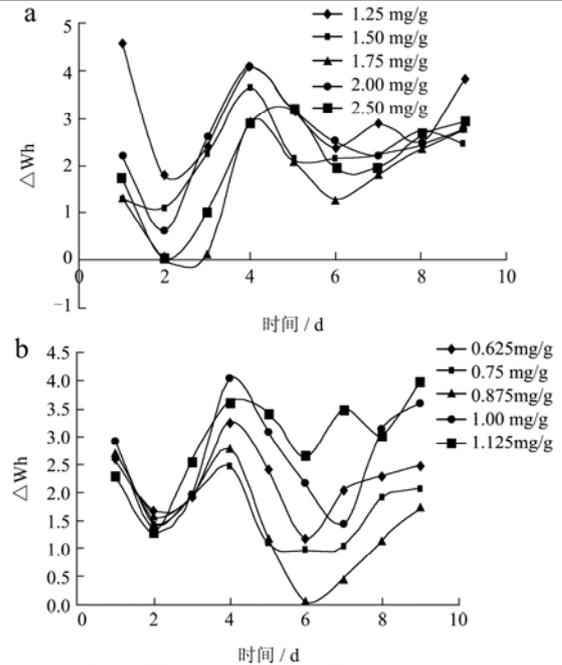


图3 不同浓度L-半胱氨酸盐酸盐 (a) 和亚硫酸氢钠 (b) 腌制3 d 后苹果片白度变化

Fig.3 Color changes of apple slices at different storage time after treated with L-cysteine hydrochloride (a) and sodium bisulfate (b) for 3 days

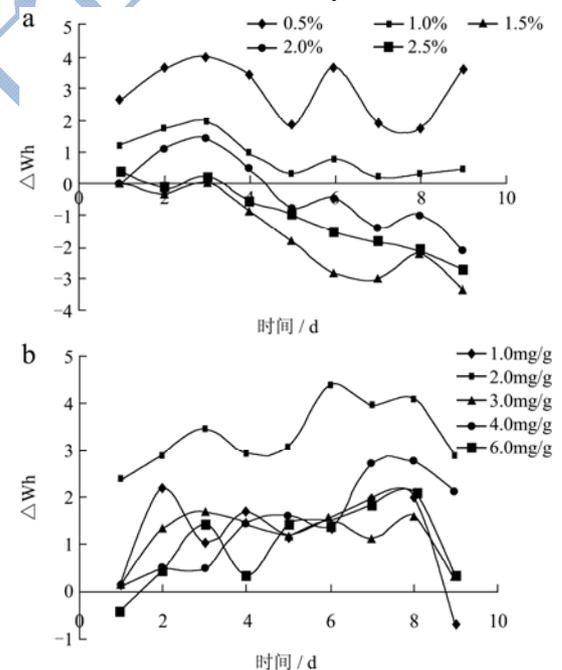


图4 不同浓度柠檬酸 (a) 和异抗坏血酸 (b) 腌制1天后苹果片白度变化

Fig.4 Color changes of apple slices at different storage time after treated with citric acid (a) and erythorbate (b)

由图4可知，柠檬酸的最佳质量浓度为5 mg/g，异抗坏血酸为2 mg/g。

另外，综合比较图1~图3发现，质量浓度为1.25 mg/g、1.5 mg/g、2 mg/g的L-半胱氨酸盐酸盐对鲜切苹

果片的褐变抑制效果较好,可作为后期青梅的褐变抑制试验选用浓度。

2.1.3 L-半胱氨酸盐酸盐和亚硫酸氢钠浸渍后不同放置时间苹果片的褐变抑制效果

肉眼观察发现, L-半胱氨酸盐酸盐和亚硫酸氢钠抑制褐变的效果随放置时间长短有差异: 在一个月内, 亚硫酸氢钠的抑制褐变效果比L-半胱氨酸盐酸盐稍强; 而连续放置三个月后, L-半胱氨酸盐酸盐的抑制褐变效果明显优于比亚硫酸氢钠。

产生这种差异的原因可能是因为在放置过程中二氧化硫逐渐挥发, 而L-半胱氨酸盐酸盐能较好存留在苹果片中。这些结果表明, L-半胱氨酸盐酸盐比亚硫酸氢钠作用时效更长、更安全。

2.2 L-半胱氨酸盐酸盐与亚硫酸氢钠对青梅的抑制褐变效果

目测表明: 将经腌制的青梅捞出置于室内8 d后, 空白组样品色泽呈现铁锈黄褐色; 亚硫酸氢钠组样品总体色泽偏黄、少数呈绿色, 总体效果稍强于空白组; L-半胱氨酸盐酸盐组每个样品几乎仍保持明显绿色, 为三组中色泽保持最好。

2.3 抑制青梅褐变的正交试验 L₉

从单一因素试验结果看出, L-半胱氨酸盐酸盐、异抗坏血酸和柠檬酸具有较好的褐变抑制作用, 且比亚硫酸氢钠更具安全性。在单因素试验的基础上, 根据其试验结果, 针对L-半胱氨酸盐酸盐、异抗坏血酸和柠檬酸这3种抑制剂对凉果褐变的抑制原理进行正交试验处理, 把褐变程度降到最低。

本试验采用L₉正交试验设计进行正交试验, 三因素三水平质量浓度为L-半胱氨酸盐酸盐 (1.25 mg/g、1.5 mg/g、2 mg/g), 异抗坏血酸 (1 mg/g、2 mg/g、3 mg/g), 柠檬酸 (2.5 mg/g、5 mg/g、7.5 mg/g)。正交试验组合见表2, L-半胱氨酸盐酸盐、异抗坏血酸和柠檬酸复合处理抑制青梅褐变的效果分析如表3。

表2 因素水平表(L₉)

Table 2 The orthogonal experiment design (L₉)

水平	A [L-半胱氨酸盐/(mg/g)]	B [异抗坏血酸/(mg/g)]	C [柠檬酸/(mg/g)]
1	1.25	1	2.5
2	1.5	2	5
3	2	3	7.5

表3各因素列的极差R进行比较可得, 对试验的褐变效果影响的主次因素为: 异抗坏血酸>柠檬酸>L-半胱氨酸盐酸盐, 即: 抑制青梅褐变效果三个因素的主次关系是L-半胱氨酸盐酸盐>柠檬酸>异抗坏血酸。

表3 褐变抑制剂的试验结果

Table 3 Orthogonal results

试验号	A	B	C	A ₄₁₀
1	1	1	1	0.416
2	1	2	2	0.454
3	1	3	3	0.560
4	2	1	2	0.381
5	2	2	3	0.507
6	2	3	1	0.608
7	3	1	3	0.435
8	3	2	1	0.551
9	3	3	2	0.507
k ₁	0.477	0.411	0.525	
k ₂	0.497	0.504	0.447	t=0.491
k ₃	0.498	0.558	0.501	
R	0.021	0.147	0.078	

经方差分析^[14]和多重比较得, A因素是抑制凉果褐变试验的主要因素, 且A₁吸光度最小, 说明1.25 mg/g L-半胱氨酸盐酸盐抑制褐变效果较好; B因素各水平之间有显著差异, 且B₁吸光度最小, 说明1 mg/g异抗坏血酸抑制褐变效果最好; C因素各水平无显著差异, 但C₂吸光度最小, 说明5 mg/g柠檬酸抑制褐变效果较好。

结论: 最佳复配试验配比 (A₁B₁C₂), 即1.25 mg/g L-半胱氨酸盐酸盐、5 mg/g柠檬酸和1 mg/g异抗坏血酸。

3 结论

3.1 通过单一因素和复配试验, 得出以下结论: (1) 鲜切苹果片腌制 1 d 的抑制褐变效果最为理想, 抑制褐变添加剂对腌制 2 d、3 d 的苹果片有抑制褐变作用, 但是规律不明显; (2) 1.25 mg/g L-半胱氨酸盐酸盐、2 mg/g 异抗坏血酸、5 mg/g 柠檬酸和 0.625 mg/g 亚硫酸氢钠对苹果片褐变均有较好抑制效果; (3) 用异抗坏血酸、柠檬酸、L-半胱氨酸盐酸盐进行复配试验, 得出最佳配比: 1.25 mg/g L-半胱氨酸盐酸盐、5 mg/g 柠檬酸、1 mg/g 异抗坏血酸。

3.2 由于青梅具有季节性, 试验材料短缺, 本研究仍处于初始阶段, 有待下阶段进一步研究或把现有的试验结果应用于其它凉果, 研究其应用是否具有普遍性。另外, 青梅个体差异大, 以吸光度测定青梅褐变程度效果不佳, 急需寻找更合适的测定方法进行研究。

参考文献

[1] 陈惠波,江乙逵.广式凉果地方标准的研制[J].现代食品科技,2009,25(12):1475
 [2] 陈舜京,林树杰.潮安凉果封杀事件背后的思考[J].中国食

- 品药品监管,2006,5:50
- [3] 王丽丽,纪淑娟,李顺.食品中二氧化硫及亚硫酸盐的作用与检测方法[J].食品与药品,2007,9(2A):64-66
- [4] 曾顺德,张超,张迎君,等.柠檬干片高效褐变抑制剂筛选[J].食品科学 2008,29(5):212-213
- [5] 许晓春,林朝朋.复合护色液对马铃薯切片的防褐变作用[J].江苏农业学报,2008,24(3):344-348
- [6] 罗自生.果蔬原料加工是的变色和护色措施[J].四川食品与发酵,1998,3:18-20
- [7] 宗迪,朱彩云,宗力.苹果褐变抑制的研究[J].食品研究与开发,2006,27(3):32-34
- [8] 司学芝,李建伟,柳琴.防止甘薯破碎后的褐变提高淀粉白度的研究[J].郑州粮食学院学报,1997,18(4):37-40
- [9] 杨光宇,牟德华.果蔬汁多酚氧化酶促褐变机理及其控制研究进展[J].综述与述评,2009,12(8):4-5
- [10] 范文广,王庆国,毛春芳.热处理控制鲜切山药褐变研究[J].食品与发酵科技,2008,45(2):38-41
- [11] 郑宝东,李怡彬,孟鹏,等.青梅果汁加工过程非酶褐变[J].福建农林大学学报,2006,35(2):212-215
- [12] 刘素稳,侍朋宝,李汉臣,等.苹果渣膳食纤维微波辅助脱色的工艺参数研究[J].食品与发酵工业,2011,37(2):73-77
- [13] Berardini N, Knodler M, Schieber A, et al. Utilization of mango peels as source of pectin and polyphenolics [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2005, 6: 442-452
- [14] 高愿军,南海娟,郝亚勤.鲜切苹果品质保持研究[J].食品科学,2006,27(8):254-258