

贮藏温度对大平顶枣品质的影响

曹雪慧, 杨方威, 刘丽萍, 朱丹实, 杨洁, 李青, 冯叙桥

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 渤海大学食品科学研究院, 辽宁省食品安全重点实验室, 辽宁锦州 121013)

摘要: 为探究贮藏环境对大枣品质的影响, 以朝阳大平顶枣为原料, 在 0 ℃、4 ℃、10 ℃、20 ℃温度下进行贮藏试验。通过测定贮藏过程中失重率、硬度、还原糖含量、可滴定酸含量的变化。结合低场核磁共振技术测定贮藏中水分的迁移, 研究大枣的水分动态变化的微观过程。结果表明: 0 ℃和 4 ℃低温贮藏能显著延缓大枣硬度的变化, 抑制大枣贮藏期间失重率的增加。随着贮藏温度的降低, 还原糖含量开始下降的时间延后。贮藏 35 d 时, 0 ℃贮藏的大枣中可滴定酸含量分别比 4 ℃、10 ℃、20 ℃的含量高 9.90%、44.10%、54.50%。采用低场核磁共振技术检测大枣中水分迁移情况, 测得自由水幅度下降顺序为 20 ℃>10 ℃>4 ℃>0 ℃, 温度越高, 自由水在贮藏中的损失越多, 下降的速率越快, 从微观角度初探了大枣贮藏过程中变化机理。

关键词: 大平顶枣; 品质; 贮藏温度

文章篇号: 1673-9078(2013)9-2106-2109

Effect of Storage Temperature on Quality Change of Dapingding Jujube

CAO Xue-hui, YANG Fang-wei, LIU Li-ping, ZHU Dan-shi, YANG Jie, LI Qing, FENG Xu-qiao

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Research Institute of Food Science, Bohai University, Food Safety Key Lab of Liaoning Province, Jinzhou 121013, China)

Abstract: To explore the effects of storage environment on the quality of jujube, the influence of different storage temperatures of 0 ℃, 4 ℃, 10 ℃, 20 ℃ on the quality change of Chaoyang Dapingding jujube was investigated by measuring fruit weight loss rate, hardness, reducing sugar content, and titratable acid content. Combined with low field nuclear magnetic resonance (NMR) technology, the water migration during the storage was determined and the microscopic process for the moisture dynamic variation was studied. The results showed that storage at 0 ℃ or 4 ℃ significantly delayed the decline of fruit hardness and the increasing of fruit weight loss rate. The time of reducing sugar decrease was carry-forwarded as the temperature decreases. After 35 days, the content for the titratable acid under 0 ℃ was 9.90%, 44.10% and 54.50% higher than one under 4 ℃, 10 ℃ and 20 ℃, respectively. Low field nuclear magnetic resonance (NMR) spectra was used to detect the moisture migration of the jujube storage, in which the order of the amplitude of the free water was 20 ℃>10 ℃>4 ℃>0 ℃. It was found the higher storage temperature led to more loss of free water in the storage.

Key words: Dapingding jujube; quality; storage temperature

枣是鼠李科 (*Rhamnaceae*) 枣属植物 (*Zizyphus Mill.*), 在我国有悠久的栽培历史, 是一种药食同源食物^[1], 我国传统医书记载, 大枣具有性温、味甘、无毒、平胃气, 通九窍、增强机体免疫力等多种生理功能^[2]。大枣营养丰富, 含有较多的糖分、氨基酸、维生素以及人体必需的多种矿物质^[3]。朝阳县属于我国辽西地区位于北纬41~42 ℃之间, 昼夜温差较大, 属于半干旱多

收稿日期: 2013-05-21

基金项目: 辽宁省食品安全重点实验室暨辽宁省高校重大科技平台“食品贮藏加工及质量控制工程科技研究中心”开放课题 (LNSAKF2011012); 国家级大学生创新训练项目 (201210167023); 辽宁省食品质量与安全专业优秀教学团队项目 (SPCX20)

作者简介: 曹雪慧 (1978-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为食品安全与质量控制

通讯作者: 冯叙桥 (1961-), 男, 博士, 教授, 研究方向食品质量与控制

丘陵地区, 污染少, 土壤和气候条件较适合于枣树的栽培, 其中大平顶枣作为朝阳大枣的主要品种以其甜酸可口、肉厚清脆、营养丰富等特点, 素有北方玛瑙之称^[4]。

大枣在贮藏期间会发生复杂的物理化学变化, 而这些变化与其内部水分迁移变化有关, 含水量高时, 大枣色泽鲜艳, 多汁, 肉质酥脆; 失水后, 大枣会出现萎蔫、皱缩、酒化、品质下降, 大枣中的水分直接决定了大枣的口感, 准确测定和控制大枣中水分变化是大枣贮藏保鲜的关键环节^[5]。低场核磁共振 (LF-NMR) 是利用氢原子核吸收外加磁场中射频脉冲能量并发生跃迁, 产生核磁共振信号, 通过弛豫时间的变化反映体系中水分的迁移, 分布, 流动状态等^[6]。该技术具有无损、准确、无污染、所需样品量少、高效便捷等特点广泛用于食品、药品等的分析测试, 核

磁共振技术能够直接提供水的物理状态信息，而不受其他因素变化的干扰^[7~9]。本试验以朝阳大平顶枣为研究对象，系统研究了不同贮藏温度对大枣失重率、硬度、还原糖、可滴定酸含量变化的影响，通过大枣内部水分在不同贮藏温度下自旋-自旋弛豫时间(T_2)和质子信号密度的测定，初步探讨了温度对大枣中水分变化的影响，为更好的保持大枣的品质提供了思路。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 试验材料与试剂

大枣：原料采自朝阳市朝阳县农户，品种为大平顶枣，采收9成熟的果实，当天运回试验室，挑选粒大、饱满、无损伤大枣为原料，在冷库中预冷48 h。

试剂：氢氧化钠、邻苯二甲酸氢钾、葡萄糖、五水硫酸铜、酒石酸钾钠等均为分析纯试剂。

1.1.2 主要设备

TA.XT Plus物性测试仪，英国Stable Micro System公司；NMI20-Analyst核磁共振成像分析仪，上海纽迈电子科技有限公司；JA5003千分之一电子天平，上海舜宇恒平科学仪器有限公司；DL-1型电子万用炉，北京市永光明医疗仪器有限公司；HH-6型数显恒温水浴锅，国华电器有限公司；SHB-D(III)型循环水真空泵，上海申光仪器仪表有限公司；MIR-254低温恒温培养箱，日本SANYO公司。

1.2 样品处理

将冷库中预冷后的大枣平均分成4份，分别放置于0 °C、4 °C、10 °C、20 °C的恒温培养箱中，箱内的湿度为80%左右，每周取样测定各指标。

1.3 测试方法

1.3.1 失重率的测定

采用差量法计算：

失重率=[贮藏前质量(g)-贮藏后质量(g)]/贮藏前质量(g)×100%

1.3.2 硬度的测定

采用物性分析仪，测定时选用P/2针状探头，测前速度5 mm/s，测中速度1 mm/s，测后速度5 mm/s，穿刺深度设为5 mm，将果实侧面用锋利的不锈钢刀削去果皮，测定其中心果肉部位的硬度值，每个处理温度下随机取6个果实测定，取平均值，穿刺实验结果由质构仪自带软件Texture Exponent 32分析。

1.3.3 还原糖含量的测定

斐林试剂滴定法^[10]。

1.3.4 可滴定酸含量的测定

采用酸碱滴定法测定，以苹果酸计^[10]。

1.3.5 低场核磁共振测定

利用硬脉冲CPMG序列测定样品的自旋-自旋弛豫时间 T_2 。将样品用打孔器取样后放置于核磁管中心，底部铺满不高于2 cm。试验参数设置：采样点数TD=800140，90°脉冲时间P90=13.50 μs，180°脉冲时间P180=27.00 μs，采样频率SW=100 kHz，回波个数EchoCount=20000，半回波时间Tau=200 μs，累加次数NS=14，重复时间TR=10000 ms，利用核磁共振弛豫时间反演拟合软件得到 T_2 的图像。

1.4 数据统计分析

采用Excel软件进行统计分析和作图，所得数据为3次平均值，采用SPSS 18.0软件进行方差分析，多重差异性检验利用邓肯(Duncan's)法进行。

2 结果与讨论

2.1 失重率的变化

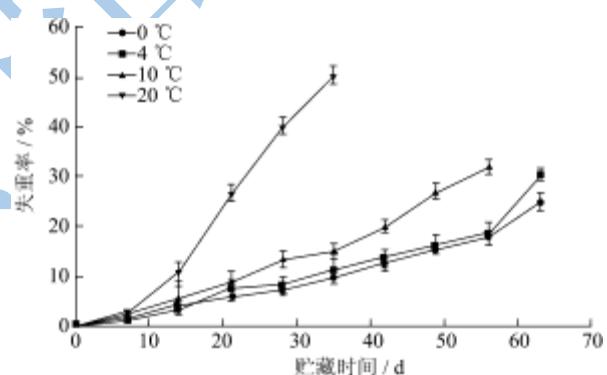


图1 贮藏温度对大平顶枣失重率的影响

Fig.1 Effect of storage temperature on weight loss rate of Dapindging jujube

水分是维持大枣新鲜品质的必要条件，由于果蔬的自身呼吸代谢作用消耗部分水分，再加上环境温度等外界条件也会使大枣内部的水分蒸发，所以，在贮藏过程中发生失重现象是不可避免的。图1给出了大枣在不同贮藏温度下的失重情况，从图1可以看出，温度越高，大枣的失重率也越大，其中20 °C贮藏温度下，失重率远远大于其他温度，贮藏一个月后，基本已失去食用价值，0 °C和4 °C贮藏过程中失重率相差较小，可见，低温有利于大枣水分的保持。

2.2 硬度的变化

硬度作为果蔬质地品质的重要指标之一，与果蔬

的食用品质密切相关，随着果实成熟度和贮藏时间的延长，果实的硬度也会随之减小。大平顶枣的甜度和脆度居枣中榜首，图2表示不同贮藏温度下大枣硬度的变化趋势，由图可见，20℃贮藏温度下，大枣的硬度急剧下降，至一个月（28 d）时，硬度下降了近82.50%，0℃和4℃贮藏条件下大枣的硬度变化规律相近，通过方差分析可知，0℃和4℃之间差异不显著（ $P>0.05$ ），贮藏两个月（63 d）时，硬度较新鲜大枣下降49.10%和52.40%。

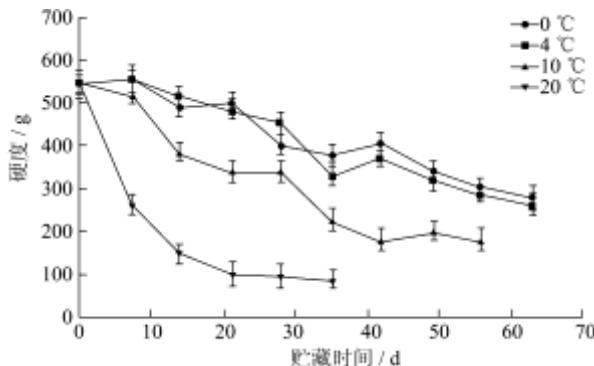


图2 贮藏温度对大平顶枣硬度影响

Fig.2 Effect of storage temperature on hardness of Dapingding jujube

2.3 还原糖含量的变化

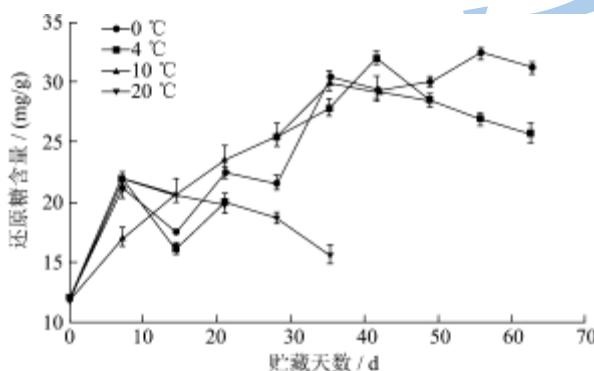


图3 贮藏温度对大平顶枣还原糖含量的影响

Fig.3 Effect of storage temperature on reducing sugar content of Dapingding jujube

大枣采摘后其生命活动并未停止，呼吸作用仍较旺盛。从图3贮藏温度对大枣还原糖含量的影响可以看出，各温度下贮藏一周（7 d）内还原糖一直处于上升状态，20℃贮藏7 d还原糖含量开始缓慢下降，10℃贮藏35 d开始下降，4℃下42 d开始下降，0℃在整个测试期间还原糖含量一直处于上升趋势。可见，温度越低，还原糖含量开始下降的时间越延后，低温可以抑制还原糖含量的下降。

2.4 可滴定酸含量的变化

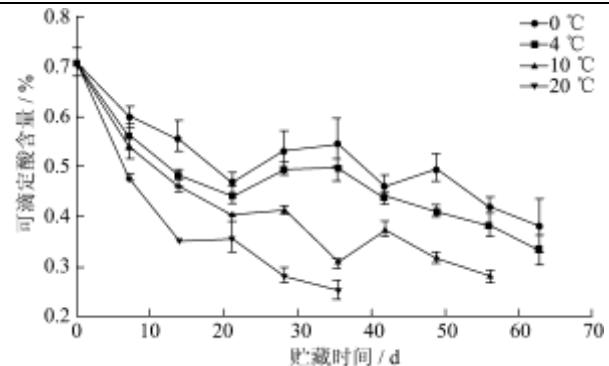


图4 贮藏温度对大平顶枣可滴定酸影响

Fig.4 Effect of storage temperature on titratable acid content of Dapingding jujube

大枣中酸的含量较其他水果低，主要以苹果酸为主^[1]，从图4可以看出，大枣贮藏过程中，酸含量一直处于下降趋势，部分有机酸作为呼吸底物被消耗，剩余的部分有机酸被转化为糖。因此，大枣中有机酸的含量越来越少，温度越高，酸损耗的越多，贮藏35 d时，0℃贮藏的大枣中可滴定酸含量分别比4℃、10℃、20℃的酸含量高9.90%、44.10%、54.50%。可见，低温有利于大枣中有机酸的保存，由方差分析可知，温度对于有机酸含量有极显著影响（ $P<0.01$ ），利用邓肯法进行多重比较表明0℃和4℃之间、10℃和20℃之间差异不显著，结合图3，在大枣贮藏过程中，酸含量不断下降，糖含量不断上升，使糖酸比值越来越高，因此，随着大枣贮藏时间的延长，大枣会越来越甜。

2.5 低场核磁共振检测

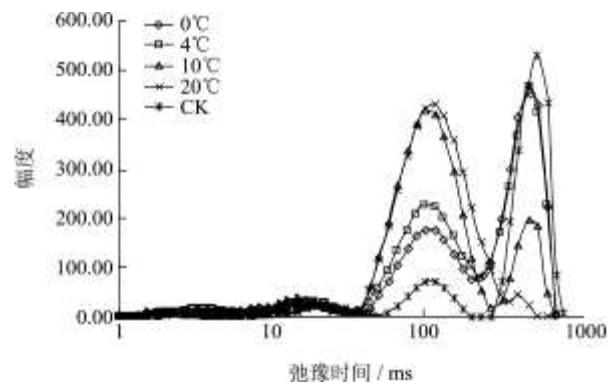


图5 贮藏温度对大平顶枣弛豫时间(T_2)的影响

Fig.5 Effect of storage temperature on relaxation time of Dapingding jujube

大枣中水分一直在动态变化中，核磁共振的自旋-自旋弛豫时间 T_2 能较好的反映出大枣中水分变化的微观过程^[12]，可以从分子水平上来研究大枣水分的分布和迁移情况。图5为新鲜（CK）与在不同温度下贮藏14 d后大枣的低场核磁 T_2 反演图，从 T_2 反演谱图可以看出，每个曲线上都有约4~5个峰，它们分别代表大枣中水分

的存在状态，越靠近分布图的右侧，水分活度越大，水分的结合度越小，在植物细胞中水分大致分布于液泡、细胞间质、细胞质、细胞壁等处^[13]。从图5可以看出，贮藏过程中，自由水（图5最右边）幅度均有下降，其下降顺序为20℃>10℃>4℃>0℃，可见，贮藏温度越高，蒸发越快，自由水的损失越多。

表1 大平顶枣在不同温度下贮藏14 d后水分分布比例情况

Table 1 Moisture distribution of Dapingding jujube after storage at different temperatures for 14 d

	自由水%	非自由水%
新鲜 (CK)	76.90	23.10
0 ℃,14 d	57.80	42.20
4 ℃,14 d	48.80	51.20
10 ℃,14 d	15.90	84.10
20 ℃,14 d	1.60	98.40

表1为贮藏14 d后，大枣水分的分布比例情况。水分在果蔬中一般可分为结合水、半结合水、自由水三种形式^[14]。从表中可以看出贮藏初期，大枣中自由水含量较高，随着贮藏时间的延长，自由水含量逐渐减小，温度越高，下降的速率越快，说明水分是以自由水的形式丧失的，从图5也可见此情况，随着贮藏温度和时间的增加，一方面由于大枣组织中的营养物质大量流失，与大分子结合紧密的水游离出来，另一方面随着大分子化合物浓度的升高，自由水向半结合水迁移，使T₂谱图中自由水幅度不断下降，弛豫时间向左移动，半结合水的幅度不断升高，导致大枣组织软化，这些也可以解释，温度越高，大枣硬度下降的越快。

3 结论

温度是影响果蔬贮藏保鲜的关键因素，低温贮藏可有效延缓果蔬组织衰老，保持新鲜品质。从试验可知，0℃和4℃的低温处理有利于大枣中水分、硬度、可滴定酸含量的保持，且本研究中发现0℃下贮藏的大枣并未发生冷害现象。随着贮藏温度的升高，大枣的品质变化越明显，20℃下贮藏28 d时，硬度下降了近82.50%，低场核磁共振检测同样得出，温度越高，大枣中自由水分蒸发越快。故0~4℃为大枣的适宜贮藏温度。

参考文献

- [1] 郑海平,朱霄鹏,申利娟.红枣豆奶饮料的研制[J].现代食品科技,2012,28(3):335-338
Zheng H P, Zhu X P, Shen L J. Preparation of a Beverage containing Jujube and Soybean [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(3): 335-338
- [2] 于静静,毕金峰,丁媛媛.不同干燥方式对红枣品质特性的影响[J].现代食品科技,2011,27(6):610-614
Yu J J, Bi J F, Ding Y Y. Effect of Drying Treatment Methods on the Quality Properties of Red Jujube [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(6):610-614
- [3] Li Jinwei, Fan Liuping, Ding Shaodong, et al. Nutritional composition of five cultivars of chinese jujube [J]. Food Chemistry, 2007, 103(2):454-460
- [4] 董维军,牟淑文.朝阳大枣产业区域化开发与深加工技术初探[J].现代农业科技,2007,9:53-54
Dong W J, Mou S W. The preliminary study on industry development and deep processing technology of Chaoyang jujube [J]. Modern Agriculture Science and Technology, 2007, 9: 53-54
- [5] 张锦胜,王娜,林向阳,等.核磁共振技术在脐橙保鲜和质量评估中的应用[J].食品研究与开发,2008,29(6):126-129
Zhang J S, Wang N, Lin X Y, et al. Nuclear Magnetic Resonance Technique Application in Evaluation the quality of Navelorange During Storage [J]. Food Research and Development, 2008, 29(6):126-129
- [6] Baranowska Hanna M, Sikora M, Kowalski S, et al. Interactions of potato starch with selected polysaccharide hydrocolloids as measured by low-field NMR [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(2): 336-345
- [7] Li Chunbao, Liu Dengyong, Zhou Guanghong, et al. Meat quality and cooking attributes of thawed pork with different low field NMR T21 [J]. Meat Science, 2012, 92(2): 79-83
- [8] Liu Zili, Peng Feng, Liu Xiaoguo. Low Field-NMR in Measuring Water Mobility and Distribution in Beef Granules during Drying Process [J]. Advanced Materials Research, 2012, 550-553: 3406-3410
- [9] Hanne Christine Bertram, Lars Wiking, Jacob Holm Nielsen, et al. Direct measurement of phase transitions in milk fat during cooling of cream-a low-field NMR approach [J]. International Dairy Journal, 2005, 15(10):1056-1063
- [10] 曹建康,姜微波,赵玉梅.果蔬采后生理生化实验指导[M].北京:中国轻工业出版社,2007
Cao J K, Jiang W B, Zhang Y M. Experiment Guidance of Postharvest Physiology and Biochemistry of fruits and Vegetables [M]. Beijing: Chinese light industry press, 2007
- [11] 甘霖,谢永红,吴正琴,等.嘉平大枣果实发育过程中糖、酸及维生素C含量的变化[J].园艺学报,2000,27(5):317-320
Gan L, Xie Y H, Wu Z Q, et al. Variation Pattern of Sugar, Acid and Vitamin C Content during Fruit Development in Jujube [J].

- Acta Horticulturae Sinica, 2000, 27(5): 317-320
- [12] Hanne Christine Bertram, Peter Patrick Purslow, Henrik Jorgen Andersen. Relationship between Meat Structure, Water Mobility, and Distribution: A Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(4): 824-829
- [13] 张绪坤, 祝树森, 黄俭花, 等. 用低场核磁分析胡萝卜切片干燥过程的内部水分变化[J]. 农业工程学报, 2012, 28(22): 282-287
- Zhang X K, Zhu S S, Huang J H, et al. Analysis on internal moisture changes of carrot slices during drying process using low-field NMR [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(22): 282-287
- [14] Herrero Ana M, Carmona Pedro, Careche Mercedes. Estimation of freezing storage time and quality changes in hake (*Merluccius merluccius*, L.) by low field NMR [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(8): 2147-2153

