

液浸速冻番木瓜浆冻藏色泽变化研究

Study on color change of liquid-immersed quick-frozen papaya pulp during frozen storage

余 铭¹ 陈海强^{1,2} 梁钻好² 叶韵青³ 杨公明²
YU Ming¹ CHEN Hai-qiang^{1,2} LIANG Zuan-hao² YE Yun-qing³ YANG Gong-ming²

(1. 阳江职业技术学院, 广东 阳江 529500; 2. 华南农业大学食品学院, 广东 广州 510642;

3. 广州赛爱环境保护技术开发有限公司, 广东 广州 510663)

(1. Yangjiang Vocational and Technical College, Yangjiang, Guangdong 529566, China;

2. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong 510642, China;

3. Guangzhou C&E Environmental Technology Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510642, China)

摘要:以番木瓜浆为研究对象,测定色泽参数(L 、 a 、 b 、 ΔE)、番茄红素及 β -胡萝卜素含量,研究液浸式速冻对番木瓜浆冻藏色泽变化的影响。结果表明:冻藏过程中,液浸式速冻番木瓜浆色泽稳定性优于空气对流冻结;番茄红素的降解是导致冻藏番木瓜浆色泽变化的主要原因;相比空气对流冻结,液浸式速冻能提高番茄红素降解活化能近 2 倍,有利于抑制番茄红素的降解损失,保持色泽稳定。

关键词:速冻;番木瓜;果浆;色泽;冻藏

Abstract: The color parameters(L , a , b , ΔE), lycopene content and β -carotene content of papaya pulp were determined, to study the color change of papaya pulp by liquid-immersed quick-freezing during frozen storage. The result showed: During storage, The color stability of papaya pulp by liquid-immersed quick-freezing was better than that by air convection freezing. The degradation of lycopene was the major cause of color change. Compared with the air convection freezing, liquid-immersed quick-freezing can improve the lycopene degradation activation energy by nearly 2 times, better for inhibiting the degradation to maintain stable color.

Keywords: liquid immersion freezing; papaya; fruit; color; frozen storage

番木瓜又名万寿果^[1],与香蕉、菠萝并称热带三大草本果树^[2]。番木瓜果实营养丰富,含各种维生素、功能酶^[3,4]、微量元素和 17 种氨基酸^[5],可鲜食并具有多种加工用途^[6],被誉为“百益果王”^[2]。

随着民众健康意识的增强,纯天然、营养、新鲜、保持水

果原汁原味的果汁产品越来越受到消费者推崇^[7]。但果蔬组织柔嫩,含水量高,易腐烂变质,不耐储存^[8],只能随原料上市时间进行季节性的现场加工消费。由于冷藏与速冻技术能最大限度保持食品营养与感官品质,国内外对果浆汁产品速冻加工保藏方面的技术研究与产品开发报道颇多^[9]。目前果浆速冻技术主要是以空气为冷媒^[10],但空气的传热系数相对于固体或液体物料较低,冻结速度慢,极易因冷冻浓缩效应而造成果浆成分的改变,因而导致冻藏期间果浆色泽劣变加速。液浸速冻技术主要利用液体冷媒传热系数为气体冷媒的 20 余倍的原理,使食品在液浸速冻过程中迅速冻结,形成细小且分布均匀的冰晶,减少冰晶对产品组织结构的破坏,能最大程度地保持产品色香味等品质^[11,12],而且由于冰晶细小,解冻速度也快。因此,应用于速冻果汁,冰冻情况下直接打浆即可成冰冻果汁,基本无需解冻。由于此技术是近几年才开始在中国流行,相关报道甚少,目前只有在猪肉保鲜^[11]、番石榴果汁品质^[13]、番木瓜酶活性^[12]方面有报道。本试验拟以番木瓜浆为试验研究对象,对比果浆现有冷库速冻及液浸式速冻技术,主要研究冻结方式对番木瓜冻藏色泽变化的影响,旨在为液浸式速冻技术在果浆加工中的应用提供理论依据,为开发高品质果浆生产技术开拓新方向。

1 材料与方法

1.1 试验材料

番木瓜:红日 1 号,购于广州天平架水果批发市场。

1.2 主要仪器设备

分光光度计:UV 3010 型,日本日立公司;

色彩色差计:CR-410 型,柯尼卡美能达(中国)投资有限公司;

液浸式速冻机:KQ-01 型,广东科奇超速冻科技有限公司;

作者简介:余铭(1973—),男,阳江职业技术学院高级工程师,博士。
E-mail: yuemin1973@126.com

收稿日期:2015-05-02

—40 ℃深冷冰箱:DW-FW251 型,中科美菱低温科技有限责任公司;
—25 ℃医用低温箱:DW-YW358A 型,中科美菱低温科技有限责任公司;
数显温度计:BK8820 型,贝克莱斯股份有限公司。

1.3 试验试剂

番茄红素标品、β-胡萝卜素标品:98%纯度,美国 Sigma 公司;
焦性没食子酸:分析纯,上海展云化工有限公司。

1.4 试验方法

1.4.1 果浆制备 选择新鲜、无霉烂、无病虫害的九成熟番木瓜,洗净、剥皮后用 1%的柠檬酸浸泡 20 min,切半、去籽、切块,果肉与水 1:1 打浆 30 s 后均质 1 min,得到均匀细腻的番木瓜浆。
1.4.2 试验方法 取番木瓜浆按 100 g/袋装入 PE 袋,脱气后封口,置液浸式速冻机内于—40 ℃冷冻液中冻结,对照组置超低温冰箱中于—40 ℃进行空气对流冻结,待样品中心温度冻结至—18 ℃时取出,于—18 ℃冰柜贮藏 90 d(3 个月),每组 10 袋样品,设 3 个重复,分别测定色差值及 β-胡萝卜素含量。
1.4.3 冻结温度的测定 将数显温度计温度探头置于袋装番木瓜浆的几何中心位置测定冻结过程中温度值,温度记录时间间隔为 30 s。

1.4.4 色差值测定 取出冻结的番木瓜浆,用色彩色差计“CIE Lab”表色系统测定冻结的番木瓜浆的亮度(L)、红绿值(a)及蓝绿值(b),对比经过处理后的番木瓜浆(L,a,b)与新鲜的木瓜(L₀,a₀,b₀)的色泽差异 ΔE。ΔE 按式(1)计算:

$$\Delta E = \sqrt{(L-L_0)^2 + (a-a_0)^2 + (b-b_0)^2}$$
 (1)

1.4.5 番茄红素与 β-胡萝卜素测定方法 参照文献[14],并做适当修改:取 20.0 g 果浆于 50 mL 离心管中,加入 95%乙醇—焦性没食子酸溶液约 20 mL,充分振动后离心(3 500 r/min,20 min),收集上清液备用。沉淀倒入三角瓶后加入丙酮溶液 30 mL,避光振荡提取 1 h,抽滤,滤液与离心后的上清液合并。将混合液倒入分液漏斗中,加饱和氯化钠 5 mL,振荡萃取 5 min 后得橙色有机相,用无水硫酸钠除去橙色有机相中的痕量水分后于 25 mL 容量瓶中用二氯甲烷溶液定容,以二氯甲烷为空白,分别在 454 nm 和 510 nm 处测定 β-胡萝卜素与番茄红素吸光值并分别计算两种色素的含量。番茄红素与 β-胡萝卜素的标准曲线分别见图 1、2。
1.4.6 液浸速冻方式下番木瓜浆主要色素降解的动力学分析 考察冻藏温度对液浸速冻番木瓜浆色素的降解速率的影响,分别采用—40 ℃液浸式速冻和空气对流冻结将番木瓜浆中心温度降至—18 ℃,再分别置于—18 ℃及—10 ℃下贮藏,测定不同处理番木瓜浆主要色素(番茄红素和 β-胡萝卜素)的含量变化,建立速冻番木瓜浆冻藏过程中番茄红素和 β-胡萝卜素降解的动力学模型,并分别计算两种速冻方式处理后番茄红素和 β-胡萝卜素在冻藏过程中的降解活化能,

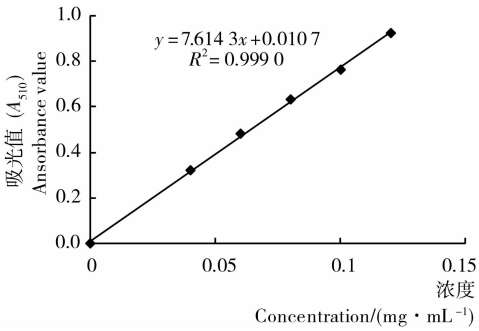


图 1 番茄红素测定标准曲线

Figure 1 The standard curve of lycopene

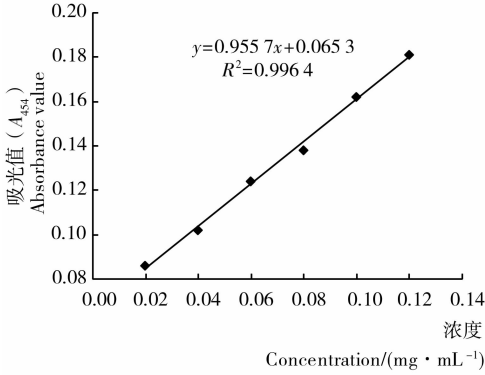


图 2 β-胡萝卜素测定标准曲线

Figure 2 The standard curve of β-carotene

进而推断速冻番木瓜浆中类胡萝卜素降解反应的难易程度。

1.4.7 数据处理 采用 Excels 2010 软件。

2 结果与分析

2.1 液浸速冻番木瓜浆冻藏色泽参数的变化

由图 3 可知,在冻藏前期的 0~7 d,—40 ℃空气对流冻结番木瓜浆的 L、a、b 值急剧下降,即番木瓜浆的亮度降低,红黄度下降,色泽向蓝绿色偏移,而—40 ℃液浸式速冻的番木瓜浆色泽参数只有小幅度变化,冻藏 7~90 d 内,番木瓜浆色泽变化幅度较小。冻结速度对番木瓜浆冻藏期间色泽的保持有显著影响(P<0.05),其中—40 ℃液浸式速冻处理相对—40 ℃空气对流冻结能明显降低番木瓜浆褐变的速度。

2.2 液浸速冻番木瓜浆冻藏过程中主要色素的变化

类胡萝卜素是番木瓜中最主要的色素,番木瓜果肉中的类胡萝卜素以 β-胡萝卜素和番茄红素为主[14]。在贮藏过程中,类胡萝卜素的降解必将导致番木瓜浆色泽的变化。

由图 4、5 可知,在冻藏期间速冻番木瓜浆中的番茄红素和 β-胡萝卜素的变化趋势大致相同。速冻番木瓜浆中的番茄红素和 β-胡萝卜素含量随着贮藏时间延长而呈显著下降趋势(P<0.01)。其中在速冻后冻藏的前 7 d 内均呈急剧下降趋势,且—40 ℃空气对流速冻果浆中的色素含量比—40 ℃液浸式速冻处理的下降速度快,说明冻结速度对番茄红素和 β-胡萝卜素含量变化的影响极显著(P<0.01,表 1),冻结速度越快,冻藏期间番茄红素和 β-胡萝卜素损失越少。

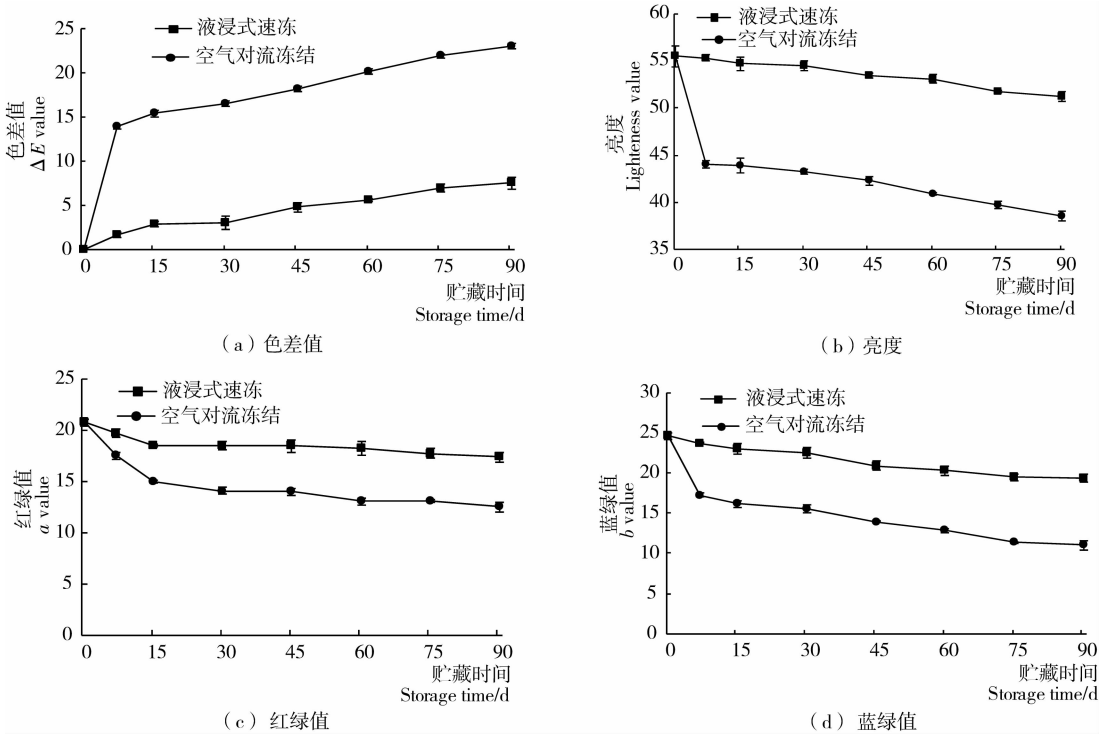


图 3 冻藏番木瓜浆色泽的变化趋势
Figure 3 Change trend of papaya pulp color during frozen

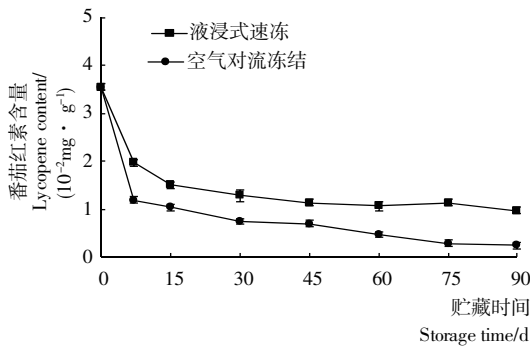


图 4 冻藏番木瓜浆中番茄红素的变化趋势
Figure 4 Change trend of papaya pulp lycopene during frozen

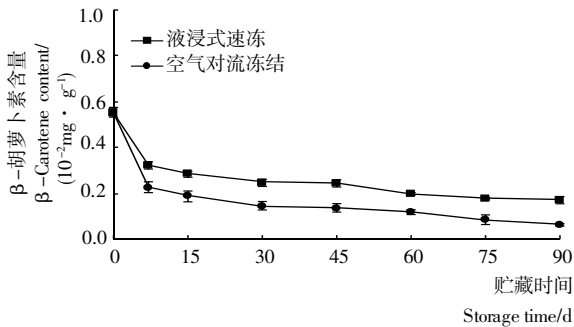


图 5 冻藏番木瓜浆中 β -胡萝卜素的变化趋势
Figure 5 Change trend of papaya pulp β -carotene during frozen

表 1 冻结方式与番木瓜浆中主要色素含量变化的相关性分析[†]

Table 1 Correlation analysis of papaya pulp β -carotene by different freezing

色素	液浸式速冻	空气对流冻结
β -胡萝卜素	$4.8 \times 10^{-4} \text{ a}$	$3.3 \times 10^{-4} \text{ b}$
番茄红素	$4.1 \times 10^{-4} \text{ a}$	$3.2 \times 10^{-4} \text{ b}$

[†] 同行不同字母表示差异极显著, $P < 0.01$ 。

2.3 番木瓜色素降解的动力学模型及活化能

由 2.2 的分析可知,番茄红素和 β -胡萝卜素的降解趋势大致相同,因此以番茄红素作为代表,建立类胡萝卜素降解的动力学模型。

对冻藏期间不同处理番木瓜浆中的番茄红素的含量变化分别进行零级和一级拟合。一级模型的拟合参数 R^2 明显高于零级模型的,且一级模型的 R^2 均大于 0.80(见表 2),由此可判断一级模型更适合描述番茄红素降解趋势。

由不同贮藏温度的一级动力学模型获得速率常数 k ,再根据 Arrhenius 方程(式(1))得方程式(2):

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

$$\ln k_2/k_1 = (1/T_1 - 1/T_2)E_a/R \quad (2)$$

式中:

T ——反应温度, K;

E_a ——反应活化能, kJ/mol;

R ——常数。

通过式(2)求得 -40°C 液浸式速冻和 -40°C 空气对流

表 2 番茄红素降解的零级和一级动力学模型参数

Table 2 Zero-order and first-order kinetics model parameters degradation of β -carotene

级数 n	y	贮藏温度/ $^{\circ}\text{C}$	液浸式速冻			空气对流冻结		
			斜率 K	截距 b	方差 R^2	斜率 K	截距 b	方差 R^2
0	A_{454}	−10	−0.184 1	1.508 9	0.702 7	−0.182 1	1.427 2	0.643 1
		−18	−0.147 4	1.701 4	0.797 1	−0.177 1	1.507 6	0.690 4
1	$\ln(\frac{A_{454(t)}}{A_{454(0)}})$	−10	−0.019 4	−0.468 5	0.880 8	−0.021 4	−0.562 2	0.849 0
		−18	0.009 6	−0.281 2	0.841 7	−0.016 8	−0.491 9	0.844 6

冻结番木瓜浆冻藏过程中番茄红素降解活化能 E_a 分别为 94.2 kJ/mol 与 32.4 kJ/mol,即−40 $^{\circ}\text{C}$ 液浸式速冻的番木瓜浆番茄红素降解活化能明显高于−40 $^{\circ}\text{C}$ 空气对流冻结的,说明在贮藏过程中液浸式速冻处理的果浆中番茄红素较空气对流速冻处理的难以降解。也就是说−40 $^{\circ}\text{C}$ 液浸式速冻处理更有利于速冻番木瓜浆冻藏期间色泽的保持。

3 结论

本研究探讨了冻结方式对储藏期间番木瓜浆色泽稳定性的影响及其机理,结果表明,与空气对流冻结处理相比,液浸式速冻可提高果浆中番茄红素的降解活化能,可有效延缓储藏期间类胡萝卜素的降解,从而有利于保持果浆色泽,与司徒满泉等^[13]结论一致。究其原因主要是液体传热速率远远大于空气的,其冻结速度非常快,食品内部快速均匀形成细小冰晶,对细胞结构破坏极小^[11,12]。褐变是目前制约果蔬加工的最大瓶颈,液浸式速冻技术的发展将有望突破此难点,为果蔬加工产业化发展提供新的技术选择。但是液浸式速冻技术对果浆的营养品质、香气等其他方面是否也会产生有利影响,仍需探讨,其影响机理也需进一步深入探究。

参考文献

1 覃如日. 广西盘木瓜生产现状及发展前景[J]. 中国果业信息, 2006(6):9~11.

2 杨培生, 钟思现, 杜中军, 等. 我国番木瓜产业发展现状和主要问题[J]. 中国热带农业, 2007(4):8~9.

3 Azarkan M, El Moussaoui A, van Wuytswinkel D, et al. Fractionation and purification of the enzymes stored in the latex of Carica papaya[J]. Journal of Chromatography, 2003, 790(1~2):229~238.

4 O L Oloyede. Chemical profile of unripe pulp of Carica papaya [J]. Pakistan Journal of Nutrition, 2005, 4(6):379~381.

5 刘思, 沈文涛, 黎小瑛, 等. 番木瓜的营养保健价值与产品开发[J]. 广东农业科学, 2007(2):68~70.

6 高鹤, 易建勇, 刘璇, 等. 番木瓜加工技术研究进展[J]. 食品与机械, 2014, 30(5):316~319.

7 张亚波, 郭志军, 权伍荣, 等. 果蔬贮藏保鲜技术的研究现状和发展趋势[J]. 延边大学农学报, 2009, 31(1):71~76.

8 邓云, 杨宏顺, 李红梅, 等. 冻结食品质量控制与品质优化[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:93~97.

9 杜志龙, 李凤城, 王际春, 等. 果蔬冷制技术及研究现状[J]. 粮食与食品工业, 2010(2):36~43.

10 于海杰, 姚文秋. 果蔬速冻保鲜贮藏技术[J]. 黑龙江农业科学, 2010(7):132~135.

11 夏列, 蒋爱民, 卢艳, 等. 不同冷冻方式下猪肉贮藏期持水力的变化[J]. 食品与机械, 2014, 30(5):154~158.

12 余铭, 陈海强, 梁钻好, 等. 速冻方式对番木瓜浆功能酶活力冻藏稳定性的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(20):338~341.

13 司徒满泉, 张倍宁, 王迎, 等. 液浸式速冻对番石榴果汁品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(21):70~72.

14 郭鹏飞. 番木瓜中番茄红素和 β -胡萝卜素的制备及抗氧化性与稳定性研究[D]. 广州:暨南大学, 2008.

(上接第 61 页)

8 Commission of the European Communities. No 835/2011 Commission regulation (EU)[S]. [S. l.]Official Journal of the European Union, 2011.

9 Sharma A, Khare S K, Gupta M N. Enzyme-assisted aqueous extraction of peanut oil [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002, 79(3): 215~218.

10 中华人民共和国卫生部. GB 2762—2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京:中国标准出版社, 2013.

11 郑睿行, 祝华明, 黄立超, 等. 凝胶渗透色谱净化—高效液相色谱法检测油茶籽油中 15 种多环芳烃[J]. 中国油脂, 2014, 39(7):

86~90.

12 田玉霞, 孟橘. 食用油中多环芳烃的研究进展[J]. 中国油脂, 2012, 37(3): 69~73.

13 Barranco A, Salces A, Berrueta R M, et al. Comparison of two sample clean-up methodologies for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils [J]. J. Sep. Sci., 2003(26):1 554~1 562.

14 祝华明, 陈中海, 沈建福, 等. 浙江红花油茶山茶油提取工艺研究[J]. 粮食与食品工业, 2015, 22(2):17~21.

15 王超, 方柔, 仲山民, 等. 水酶法提取山茶油的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(5):267~269.