文章编号: 1673-1689(2010)04-0538-06

臭氧水和超声波协同作用在速冻西兰花中的应用研究

马海燕[1], 张慜*[1], 孙金才[2]

(1. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122; 2. 海通食品集团股份有限公司, 浙江 慈溪 315300)

摘 要: 由于速冻蔬菜加工过程中的热烫处理对组织细胞的破坏性大, 造成大量水溶性营养物质损失, 使产品品质下降。作者主要研究了臭氧水和超声波对速冻西兰花 POD 酶活、解冻后质构和营养成分的影响, 利用臭氧水和超声波联合处理的新工艺降低速冻西兰花的酶活, 使速冻西兰花的品质等得到了更好的保持。

关键词: 西兰花; 速冻; 臭氧水; 超声波

中图分类号: TS 205.7 文献标识码: A

The Application Study of Ultrasonic-Ozone Combined Treatments in Quick-Frozen Broccoli

MA Hai-yan[1], ZHANG Min*[1], SUN Jin-cai[2]

(1. State Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Haitong Food Group Company, Cixi 315300, China)

Abstract: The blanching pretreatment could destroy tissue largely and cause a large number of water-soluble nutrient loss, so the quality of quick-frozen vegetable decreased greatly. The effect of ozone water and ultrasound on broccoli were investigated in this paper. The rigidity after thawing, peroxidase activity, nutrient content and sensory evaluation, the important indexes of product quality, were determined. Peroxidase enzymes can be inactivated greatly and the quality would be better maintained when a new synergy method, combination ozone water and ultrosound, was applied as pretreatment before quick-frozen broccoli.

Key words: broccoli, quick- frozen, ozone water, ultrasound

西兰花(broccoli), 别名绿花菜、青花菜、花菜芸、茎椰菜, 十字花科芸苔属甘蓝种, 一年生或二年生草本植物。西兰花食用部分是带花蕾群的肥嫩花茎, 其营养丰富, 味道鲜美。同时, 西兰花富含 VC, 可延缓衰老、提高免疫力、增强肝脏的解毒功能; 食用富含高纤维的西兰花还可有效降低肠胃对

收稿日期: 2009-06-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(20776062)。

* 通信作者: 张慜(1962-), 男, 浙江平湖人, 工学博士, 教授, 博士生导师, 主要从事食品加工与贮藏研究。

Email: min@jiangnan.edu.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

葡萄糖的吸收, 是糖尿病患者的天然药膳。西兰花含有抗癌物质异硫氰酸盐, 又名芥子油苷, 其含量约占西兰花鲜重的 0.05% ~ 0.1%, 西兰花被喻"防癌'新秀。

速冻蔬菜作为速冻食品的主要代表, 近年来得到迅猛发展。但是目前在速冻前处理中, 一般都会进行烫漂处理, 烫漂可以使一些酶类失活, 同时也会杀死部分微生物, 有利于后期产品的保藏。烫漂的基本方法有两种即热水烫漂和蒸汽烫漂。热水热烫时, 热水大量渗入细胞间隙和细胞内部, 同时细胞中部分液泡中的水分渗透到细胞外, 在水分进入细胞的过程中, 组织中的气体被驱出, 部分果胶化合物会有一定的溶解。此外蔬菜组织中的水溶性 VC、VB1 、VB2 、糖、蛋白质、无机盐也会有部分损失, 其损失量因蔬菜品种、营养成分和热烫时间的不同而不同。热烫时蔬菜营养成分损失, 蔬菜风味变淡, 这些损失的多少主要取决于热烫程度。蒸汽热烫相比热水热烫, 蔬菜的风味及营养成分较好, 但蒸汽热烫比热水热烫的时间长, 易引起蔬菜变色, 质地变软, 感官品质变差, 也会破坏某些营养成分[1]。

作者主要研究臭氧水处理、超声波处理和臭氧超声波协同处理对速冻西兰花 POD 活力、营养成分的影响。旨在探索速冻西兰花最佳预处理条件, 为提高速冻西兰花产品质量提供参考。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

新鲜西兰花: 市售; 丙酮、碳酸钙、磷酸盐缓冲溶液、邻苯二胺、无水乙醇、过氧化氢、考马斯亮蓝 G250、草酸、2, 6- 二氯靛酚、钨酸钠($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)、钼酸钠($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$)、硫酸锂(Li_2SO_4)、磷酸、碳酸钠、盐酸、溴水、一水合没食子酸: 分析纯试剂。

臭氧发生器, 济南楼方实业有限公司; FA1104 分析天平, 上海天平仪器厂产品; 电热恒温水浴锅: 上海医疗器械五厂产品; 101-2-BS 型电热恒温鼓风干燥箱: 上海跃进医疗器械厂产品; JY98-3D 超声波细胞破碎机: 宁波新芝生物科技股份有限公司产品。SQ2130D 多功能食品加工机: 上海帅佳科技有限公司产品; 鼓风速冻机: 无锡市企虹制冷有限公司产品; 752 紫外可见分光光度计: 上海精密科学仪器有限公司产品; TA-XT 2i 质构仪: Texture Analyzer, Stable Micro System, UK。

1.2　速冻西兰花工艺流程

新鲜西兰花→挑选、整理→清洗→质量分数 1.5% 的食盐水中浸泡 30 min→沥干 20 min→质量分数 0.8% 的 $CaCl_2$ 溶液中浸泡 9 min→沥干 20 min→分组→切分(花蕾直径为 3 ~ 4 cm, 茎长 3 cm、半径 1 cm 的花球)→处理(热烫、超声波、臭氧、超声波和臭氧结合处理)→沥干 20 min→5 ℃冰箱中预冷 5 ~ 10 min→-35 ℃单体速冻机中快速冷冻至-18℃以下→-5℃的低温环境下快速包装(无菌托盘及保鲜膜)→冷藏保存(-18 ℃)

1.3　实验方法

1.3.1　臭氧水的制取　将臭氧发生器产生的气体通入装有一定量蒸馏水的广口瓶中, 通气一定时间后, CJ/T 3028.2-94 行业标准测定臭氧水浓度。

1.3.2　臭氧水处理　将新鲜原料, 放入臭氧水中浸泡 20 min (料水质量体积比为 1 g∶10 mL)。

1.3.3　超声波处理　将新鲜原料放入盛有一定蒸馏水的超声波专用杯中, 超声波探头不能接触物料。超声波频率为 25 kHz, 其中超声波作用时间 5 s, 超声波间歇时间 5 s, 既超声波脉冲 50% 模式, 超声波全程时间为这两部分时间之和。

1.3.4　超声波和臭氧水协同处理　将新鲜原料放入盛有臭氧水的超声波专用杯中, 再用超声波处理。

1.3.5　对照处理　新鲜西兰花洗净沥干水分, 不经过任何其他预处理直接放入速冻机中速冻。

1.4　检测方法

1.4.1　邻苯二胺-分光光度法测定过氧化物酶(POD)活性[2]　取样品 50 g, 加入 50 mL 的 50 mmol/L pH 7.0 磷酸盐缓冲溶液, 研磨成匀浆后, 于 10 000 *g* 离心 10 min。取 0.1 mL 上清液, 分别加入 2.6 mL 0.1 mol/L 的 pH 为 7.0 的磷酸盐缓冲溶液, 0.1 mL 体积分数 1% 邻苯二胺-乙醇溶液, 0.2 mL10 mmol/L H_2O_2。以酶液在分光光度计 430 nm 波长下每分钟吸光度的变化值表示 POD 活性大小 A_{430}/F_W。

$$\text{POD 活力} = \frac{\Delta A_{430} \times D}{0.01 \times F_w \times t}$$

式中: ΔA_{470} 为样品管在 430 nm 处吸光值的变化; D 为稀释倍数; F_W 为样品鲜重, (g); t 为加过氧化氢到最后一次读数时间, (min)。

1.4.2　叶绿素质量分数的测定　取待测西兰花花蕾 5.0 g, 用体积分数为 80% 的丙酮溶液抽提, 定容至 100 mL, 分别测定波长663 645 nm 处的吸光值, 并计算样品总叶绿素质量分数。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

总叶绿素含量(mg/hg)=

$$\frac{20.2\times A_{645}+8.02\times A_{663}\times v\times n}{m};$$

式中:0.1为0.1 L的叶绿素提取液;m为称取的样品质量,(g);v为提取液体积,(L);A_{645}为样品管在645 nm处吸光值;A_{663}为样品管在663 nm处吸光值。

1.4.3 2,6-二氯靛酚滴定法测定VC质量分数 GB-T 6195-1986进行。

1.4.4 考马斯亮蓝G2250法测定蛋白质质量分数[3] 取样品10.00 g,加水和石英砂研磨成匀浆,定容至50 mL,然后在4 000 r/min离心20 min,取上清液0.1 mL加入0.9 mL蒸馏水和5 mL考马斯亮兰G2250试剂摇匀,两分钟后在595 nm下比色,通过标准曲线查得蛋白质质量分数。

1.4.5 最大抗压强度测定 冻结后的青花菜在-18 ℃温度下保藏1周,在4 ℃条件下解冻24 h。用质构仪测定青花菜茎的最大抗压强度。试验重复9组,舍弃测定数值最大和最小值,取平均值[4]。

1.4.6 福林试剂还原比色法测总酚 取试样5 g,研磨成匀浆,用80 mL蒸馏水洗入100 mL容量瓶中,至100 ℃沸水浴中保温30 min,取出,冷却,定容,过滤,滤液备用。取1.0 mL样品提取液,依次加入5.0 mL水、1 mL显色剂和3 mL质量分数7.5%碳酸钠溶液,摇匀,显色2 h,在765 nm波长下测定吸光度。[5,6]

2 结果与分析

2.1 单因素处理效果的研究

影响臭氧水作用效果的主要因素是作用时间和臭氧水浓度[7-8],而一般来说,臭氧水在15~25 ℃之间降解的半衰期为20~30 min[9]。因此,在研究不同浓度臭氧水杀菌效果影响的实验中,选择的处理时间为20 min。常温下,设定超声波的功率为600、800、1 000、1 200 W(作者所在实验室超声波最大功率为1 200 W),研究超声波不同功率的作用4 min对速冻西兰花POD活性和营养成分的影响。单因素试验处理水平表见表1。

2.1.1 不同的处理方式对速冻西兰花POD活性的影响 Bot tcher指出:POD完全钝化意味着漂烫过度,为了得到更好的产品应考虑漂烫对营养品质的影响[10]。只要不引起引起蔬菜质变,蔬菜热烫以后可以残留一部分活性过氧化物酶,以保持2.9%~8.2%过氧化物酶活性为标准,反而使冷冻蔬菜的品质更好。由于过氧化物酶的耐热性比其他酶强,因此一般都是以过氧化物酶残余活力控制漂烫程度。新鲜西兰花的酶活力为2 763.95 u/g,不同的处理方式对西兰花POD酶活力影响见图1。

表1 西兰花不同处理方式水平表

Tab.1 Level table of different treatments for Broccoli

处理水平	臭氧质量浓度/(mg/L)	超声波处理/W
0	对照	对照
1	1.08	400
2	2.64	600
3	3.60	800
4	5.60	1000
5	7.20	1200

由图1得出臭氧处理时,速冻西兰花的POD活性随臭氧水浓度的增大而降低,并且开始时降低速率较快,当臭氧水质量浓度5.6 mg/L时POD残余活性为26.56%,继续提高浓度POD活性下降变慢,质量浓度为7.20 mg/L时POD残余活性为23.43%。超声波处理时速冻西兰花的POD活性随超声波功率的增加而降低,当超声波功率达800 W时,继续加大功率对POD活性的影响不大。

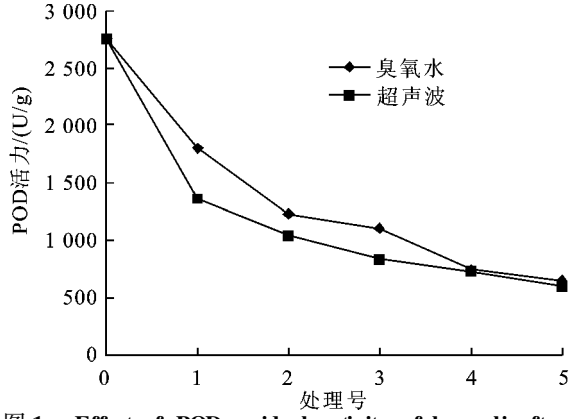


图1 Effect of POD residual activity of broccoli after different treatments

Fig.1 Effect of POD residual activity of broccoli after different treatments

2.1.2 不同的处理方式对速冻西兰花叶绿素质量分数的影响 绿色蔬菜的绿色来源于叶绿素,在贮存或加工过程中叶绿素损失,导致蔬菜产品易褪色或变色(由鲜绿色变成黄褐色直至无色),严重影响了绿色蔬菜产品的质量。由图2可知,臭氧水和超声波处理都对叶绿素的含量有一定影响。臭氧处理组叶绿素含量都高于对照组,且随臭氧水浓度升高含量增加。当超声波功率从400 W上升到600 W时,西兰花叶绿素含量增加,这可能是由于超声波处理时使西兰花的一些细胞破碎而释放出叶绿

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

素的缘故。当超声波功率大于 600 W 时, 继续增大功率叶绿素的含量开始下降, 这可能是超声波的机械和生化效应导致叶绿素遭到破坏的缘故。

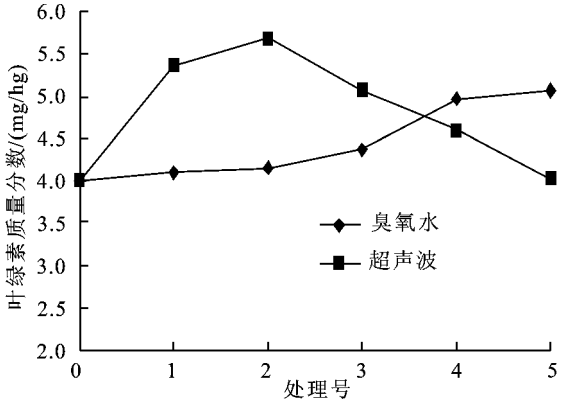


图 2　不同处理对西兰花叶绿素质量分数的影响

Fig. 2　Effect of chlorophyll content of broccoli after different treatments

2 1. 3　*不同的漂烫方式对速冻西兰花维生素 C 质量分数的影响*　VC 是西兰花的重要营养成分, 徐斐燕[11] 等研究臭氧在鲜切西兰花中的应用, 表明臭氧处理能明显提高西兰花中 VC 含量, 这可能臭氧抑制了鲜切西兰花中多酚氧化酶的活性, 延缓了组织代谢, 在用臭氧水浸泡青花菜时, 由于外皮组织的保护, VC 并没有受到多大的损伤。臭氧水和超声波对速冻西兰花 VC 含量的影响如图 3, 臭氧处理组中 VC 的含量与对照组的并无显著差异, 只有少量的损失, 这部分损失可能是由于冻结过程造成的。同时实验中还研究了臭氧对速冻西兰花可溶性蛋白质的影响, 结果表明臭氧和超声波处理对可溶性蛋白质的影响均不大。

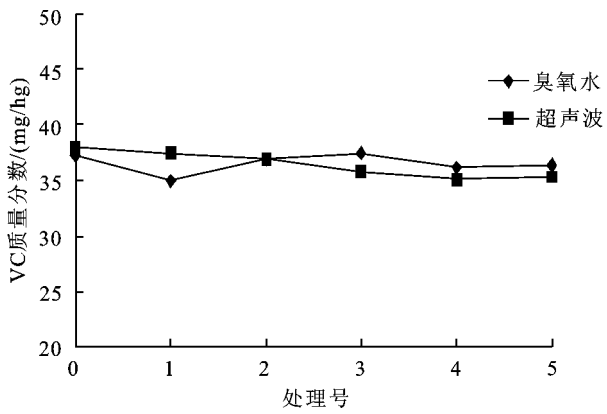


图 3　不同处理对速冻西兰花 VC 质量分数的影响

Fig. 3　Effect of vitamin C content of broccoli after different treatments

2 1. 4　*不同处理方式对速冻西兰花硬度的影响*　臭氧和超声波对速冻西兰花硬度的影响如图 4 所示, 随着臭氧水浓度的增加或超声波功率的增大, 速冻西兰花解冻后的硬度逐渐减小, 实验中还发现, 相对于超声波和臭氧处理, 冻结过程对西兰花质构破坏程度是最大的, 新鲜未冻的西兰花的硬度为 16 857. 18 g, 经过冻结的西兰花硬度下降为 14 843. 26 g, 下降率为 11. 9%。这是因为速冻处理时, 西兰花内外急剧生成大量的冰晶, 体积急剧膨胀, 对细胞壁造成了机械损伤; 细胞水分外渗引起了脱水损伤; 同时冻结过程样品内外存着温差, 导致热应力不均匀; 以及快速降温时样品的体积不均匀收缩等, 这些因素的综合作用大大破坏了西兰花的质构。

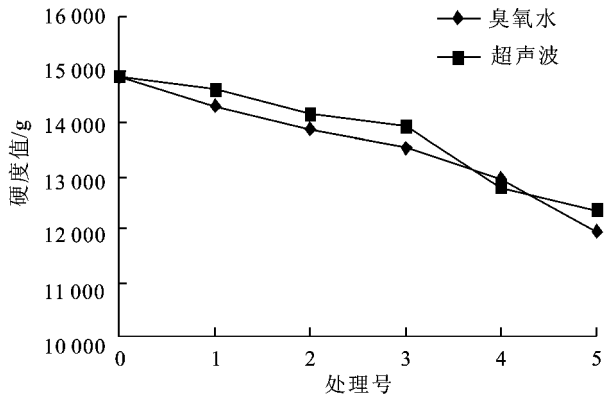


图 4　不同处理对速冻西兰花硬度的影响

Fig. 4　Effect of rigidity of broccoli after different treatments

2 1. 5　*不同处理方式对速冻西兰花总酚含量的影响*　西兰花中含有多种抗氧化性营养素, 多酚类物质如黄酮、花青素等, 它们具有抗氧化、促进机体免疫应答等作用。臭氧、超声波处理对速冻西兰花总酚含量的影响如图 5 示, 由图可得总酚含量随臭氧水浓度增加和超声波功率的增大, 出现先增加后下降的趋势。

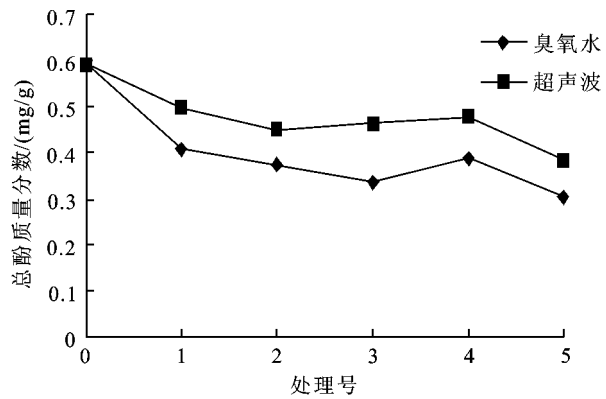


图 5　不同处理对速冻西兰花总酚质量分数的影响

Fig. 5　Effect of total phenol of broccoli after different treatments

2 2　协同处理试验

应用正交试验研究臭氧水和超声波的协同作用, 通过上述的单因素试验, 综合考虑臭氧水浓度

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

和超声波功率对西兰花硬度、营养物质和颜色、风味的影响。设计正交试验因素水平如表 2。

表 2 正交试验因素水平表

Tab. 2 The orthogonal factor level of ozone water and utrosound

水平	因素		
	臭氧质量浓度/(mg/L)	超声波功率/W	处理时间/min
1	5.6	800	3.5
2	6.4	1 000	4.0
3	7.2	1 200	4.5

根据表 2 的因素水平表进行正交试验, 实验结果如表 3 所示。正交实验的指标为 POD 残存酶活力。由表 3 可知, 由综合指标筛选出的最优工艺是 $A_2B_3C_2$, 也就是臭氧水质量浓度为 6.4 mg/L, 超声波功率为 1 200 W, 处理时间为 3.5 min。

通过比较极差可以发现, 对于速冻西兰花 POD 酶活力而言影响最主要的因素是超声波功率, 其次是臭氧水质量浓度和处理时间。而且由均值可以知道, 并不是臭氧水质量浓度越高越好, 在一定范围内, POD 残存酶活力与臭氧水浓度先成正比后成反比。超声波功率在实验条件下是与 POD 残余酶活力成正比的。而协同处理的时间与 POD 残存酶活力并不总是成正比的, 在一定时间范围内, 是先成正比后成反比的。

表 3 正交试验结果表

Tab. 3 The results of synergy test of Ozone water and Utrosound

序号	因素			
	臭氧质量浓度/(mg/L)	超声波功率/W	处理时间/s	POD 活力/(U/g)
1	1	1	1	382 06
2	1	2	2	430 12
3	1	3	3	378 01
4	2	1	2	348 15
5	2	2	3	323 79
6	2	3	1	363 23
7	3	1	3	392 72
8	3	2	1	406 94
9	3	3	2	256 86
K_1	396 73	374 31	384 08	
K_2	345 06	386 95	345 04	
K_3	352 17	332 70	364 84	
极差 R_1	51.67	54 251	39 03	

2.3 协同处理后产品品质研究

由于感官质量反映了食品与人的感觉器官的关系[12], 所以作者采用了感官评价作为主要的评价指标。对于处理后的产品进行感官评价, 分别从预处理后以及解冻后来进行评价, 主要从颜色, 组织状态, 气味等方面来衡量速冻西兰花的品质变化情况, 详细的评价标准见表 4。根据表 4 可知, 对经过联合处理的样品分别进行感官评价, 结果如表 5 所示。感官评价得分在 35 分以下的称为品质破坏。由上表可知, 基本都在 35 分以上, 而且筛选出来的最优工艺条件下品质得分为 41 分, 也就是说在最优预处理工艺条件下处理仍然基本保持了速冻产品的品质。

表 4 感官评分表

Tab. 4 The table of sensory score

感官评价	指标	具体变化	评分/分
预处理后的产品	颜色	气味颜色正常, 无任何不良变化	7~9
		颜色有轻微变化, 但仍可接受	4~6
		颜色褐变严重, 或脱色	1~3
	状态	组织状态完好, 正常	7~9
		组织状态基本完好, 无汁液流出	4~6
		组织破裂, 汁液流出	1~3
解冻后产品	颜色	颜色正常, 无任何不良变化	7~9
		颜色有轻微变化, 但仍可接受	4~6
		颜色褐变严重, 或脱色	1~3
	状态	组织完整, 和鲜样基本一致	7~9
		组织完整, 有少许汁液流出	4~6
		组织发软, 大量汁液流出	1~3
	气味	气味保持良好, 与鲜样接近	7~9
		气味基本保持, 无异味	4~6
		气味消失或有不良异味	1~3

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 5　感官评价表

Tab. 5　The results of sensory score

序号	因素			
	臭氧质量浓度/(mg/L)	超声波功率/W	处理时间/s	感官评价
1	1	1	1	38
2	1	2	2	40
3	1	3	3	37
4	2	1	2	36
5	2	2	3	38
6	2	3	1	42
7	3	1	3	37
8	3	2	1	38
9	3	3	2	35
10	2	3	2	41

3　结　语

超声波和臭氧水处理都能降低速冻西兰花的 POD 活性, 试验通过研究单因素处理对速冻西兰花叶绿素含量、VC、可溶性蛋白、总酚含量的影响, 选出了较合适的协同试验水平, 对于臭氧水与超声波协同处理, 考察因素有臭氧浓度、超声波功率、处理时间, 以速冻西兰花 POD 酶活为主要指标。经过正交实验结果发现, 筛选出来的最优杀菌工艺是臭氧浓度为 6.4 mg/L, 超声波功率为 1 200 W, 处理时间为 4 min。并通过感观评价确定最优预处理工艺条件下处理仍然基本保持了速冻产品的品质, 与热烫处理相比超声波与臭氧水联合处理产品的色泽更接近新鲜原料, 营养成分损失更少, 使速冻西兰花的品质得到更好的保持。

参考文献(References):

[1] 汪凤祖. 速冻蔬菜热烫原理及其影响因素[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2000 (1): 29- 33.
WANG Feng-zu. Blanching principle and factors of quick freezing vegetable[J]. **Cold Drink and Quinck Frozen Food Industry,** 2000 (1): 29- 33. (in Chinese)

[2] 王璋. 食品酶学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1992.

[3] 弋顺超. 漂烫处理和速冻处理对白芦笋营养成分的影响[J]. 西北农业学报, 2007, 16 (1): 172- 175.
YI Shun-chao. Affection of scalding and fast frozen process on the nutrient ingredients of white asparagus[J]. **Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica,** 2007, 16 (1): 172- 175. (in Chinese)

[4] 那宇, 苏平, 刘翔. 速冻青花菜生产工艺的优化[J]. 食品发酵与工业, 2007, 33: 58- 61.
NA Yu, SU Ping, LIU Xiang. The research on quick—frozen process of broccoli[J]. **Food and Fermentation Industris,** 2007, 33: 58- 61. (in Chinese)

[5] 李静, 聂继云. Folin- 酚法测定水果及其制品中总多酚含量的条件[J]. 果树学报, 2008, 25(1): 126- 131.
LI Jing, NIE Ji-yun. On determination conditions for total polyphenols in fruits and its derived products by Folin-phenol methods[J]. **Journal of Fruit Science,** 2008, 25(1): 126- 131. (in Chinese)

[6] Jon Volden, Grethen Iren A. Borge, Processing(blanching, boiling, steaming) effects on the content of glucosinolates and and antioxidant-related parameters in cauliflower(Brassica oleracea L. ssp. botrytis) [J]. **LWT-Food Science and Technology,** 2008, (1): 11.

[7] Gant havorn C, Nagel C W, Powers J R. Thermal inacti va2tion of asparagus lipoxygenase and peroxidase[J]. **Junal of Food Science,** 1997 (56): 47- 49.

[8] 王芳, 刘育京. 有机物、酸碱度、温度对臭氧水杀菌效果影响的研究[J]. 中华医院感染学志, 2000, 5: 338- 340.
WANG Fang, LIU Yu-jing. Influences of organic substances pH and temperature on efficiency of ozone solution[J]. **Chin J Nosocomiol,** 2000, 5: 338- 340. (in Chinese)

[9] 孔凡生, 徐延斌, 段伟, 等. 臭氧水杀菌效果与稳定性的试验观察[J]. 现代预防学, 2002, 4: 543- 547.
KONG Fan-sheng, XU Yan-bin, DUAN Wei, et al. Experimental observation on germicidal efficacy and stability of ozone water[J]. **Modern Preventive Medicine,** 2002, 4: 543- 547. (in Chinese)

[10] Bottcher H. Enzyme activity and quality of f rozen vegetableI: Remaining residual activity of peroxidase, nahrung, 1995, 1 (9): 173.

[11] 徐斐燕. 鲜切西兰花的保鲜技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.

[12] 安红周. 挤压法制备营养方便米的品质[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(2): 22- 26.
AN Hong-zhou. Study on the quality of nutrition—fortification instant rice using extrusion processing[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology,** 2005, 24(2): 22- 26.

(责任编辑: 朱明)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net