

# 干制苹果片无硫复合护色液的优化配制

李新明, 张永茂, 张俊, 王学喜, 张芳

(甘肃省农业科学院 农产品贮藏加工所, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:**以苹果为试材, 选用氯化钠、氯化钙、柠檬酸、EDTA-2Na、异抗坏血酸钠为试剂, 采用响应面法对苹果片干制过程中的褐变进行了护色研究。结果表明: 氯化钠 1.05%、氯化钙 0.63%、柠檬酸 0.94%、EDTA-2Na 0.16%、异抗坏血酸钠 1.65% 为最优护色工艺参数。

**关键词:**苹果; 无硫护色; 干制; 响应面

**中图分类号:**TS 255.43 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0009(2011)10-0142-07

苹果是一种非常适合于切割的果蔬工业化生产水果, 鲜切苹果是指新鲜苹果经分级、清洗、整修、去皮、切分、保鲜、包装等处理, 供消费者立即食用或餐饮业使用的一种新式苹果加工产品<sup>[1]</sup>。颜色和色泽是判断鲜切苹果非常重要的一个指标, 切割苹果的主要质量问题是褐变。苹果果实中富含单宁等物质, 在加工过程中极易产生褐变现象而影响产品色泽、质量及商品价值<sup>[2-4]</sup>。传统的护色方法是采用硫酸盐或亚硫酸盐进行处理。随着人们对硫处理后硫残留对人体健康危害的认识, 国内外的食品科学工作者致力于研究替代硫酸盐或亚硫酸盐的护色剂<sup>[5-6]</sup>。因此, 非硫护色便成为生产无硫脱水苹果的关键工艺。

通过前期试验, 筛选出对褐变有较好效果的 5 种护色药剂, 采用响应面优化方法, 以苹果片干制过程中色泽的变化为检测指标, 确定合适的无硫复合护色液配方。以期控制苹果加工过程中的褐变提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

苹果: 甘肃省静宁县红富士产品, 大小均匀、无病虫害、完整无损伤、市售。试剂: L-抗坏血酸、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、柠檬酸、氯化钠均为分析纯, 购自兰州科伯特生物科技有限公司。异抗坏血酸钠为日本进口分析纯产品, 购自兰州科伯特生物科技有限公司。

### 1.2 试验仪器

电子精密天平; 电热恒温鼓风干燥箱; 色差计。

### 1.3 试验方法

1.3.1 苹果无硫护色实验步骤流程为 苹果→去皮→切片→护色→干制→测定果片色泽度。

1.3.2 去皮、切片和护色 均采用不锈钢专用刀具操作, 操作要快速; 将鲜切苹果片立即浸入准备好的护色液中 1.5 h, 切片厚度 3~4 mm。复合护色液由氯化钙、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、柠檬酸、氯化钠和异抗坏血酸钠配制。

1.3.3 苹果片干制 经过护色处理的苹果片放入鼓风干燥箱中进行干燥, 干燥温度 60℃, 风速 2.5 m/s。

### 1.4 干制苹果片颜色测定

用色差计测定果实色度中的亮度指标 L 值, 红绿色指标 a 值和黄蓝指标 b 值, 每个重复测定 10 个果片。以 L 值做为干制苹果片褐变色泽度。

### 1.5 优化试验

根据 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理, 在单因素试验基础上, 选择氯化钠、氯化钙、柠檬酸、EDTA-2Na、异抗坏血酸钠, 并结合实际试验条件选取合适水平。以干制苹果片的褐变光泽(L)度为响应值, 通过响应面分析及岭峰分析对提取条件进行优化。试验因素与水平设计见表 1。

表 1 因素与水平

因素	低	中	高
氯化钠(X <sub>1</sub> )	-1 (0.4%)	0 (0.7%)	1 (1.0%)
氯化钙(X <sub>2</sub> )	-1 (0.3%)	0 (0.6%)	1 (0.9%)
柠檬酸(X <sub>3</sub> )	-1 (0.5%)	0 (0.7%)	1 (0.9%)
EDTA-2Na(X <sub>4</sub> )	-1 (0.14%)	0 (0.16%)	1 (0.18%)
异抗坏血酸钠(X <sub>5</sub> )	-1 (1.0%)	0 (1.3%)	1 (1.6%)

## 2 结果与分析

### 2.1 不同单一护色剂对干制苹果片的光泽(L)值的影响

在氯化钙为 0.6%、柠檬酸 0.7%、EDTA-2Na

第一作者简介: 李新明(1970-), 男, 博士, 研究方向为食品精深加工。E-mail: lixinming9856@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20962001/B020902)。

收稿日期: 2011-01-19

0.16%和异抗坏血钠 1.3%的条件下,取不同浓度的氯化钠,在 60℃进行苹果片进行干制,测定干制苹果片的光泽(L)值(图 1)。从图 1 可看出,当氯化钠浓度为 0.1%~0.9%时,干制苹果片的光泽(L)值逐渐升高,在 0.9%时达到最大,之后,随氯化钠浓度的继续增加,干制苹果片的光泽(L)值不再增大。因此,0.7%的氯化钠浓度被用于进一步的优化试验。

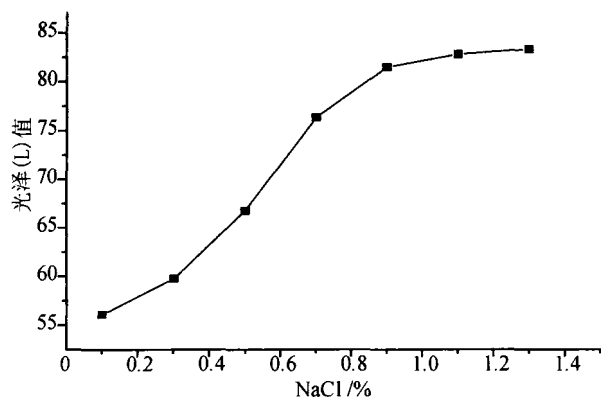


图1 不同浓度的氯化钠对干制苹果片的光泽(L)值的影响

在氯化钠为 0.7%、柠檬酸 0.7%、EDTA-2Na 0.16%和异抗坏血钠 1.3%的条件下,取不同浓度的氯化钙,在 60℃进行苹果片进行干制,测定干制苹果片的光泽(L)值(图 2)。由图 2 可知,氯化钙浓度在 0.1%~1.0%之间,干制苹果片的光泽(L)值逐渐升高,之后,随浓度增加,光泽(L)值缓慢增加。但高浓度的氯化钙会造成干制苹果片苦涩味,影响产品的质量,因此,该试验取氯化钙 0.6%为最适。

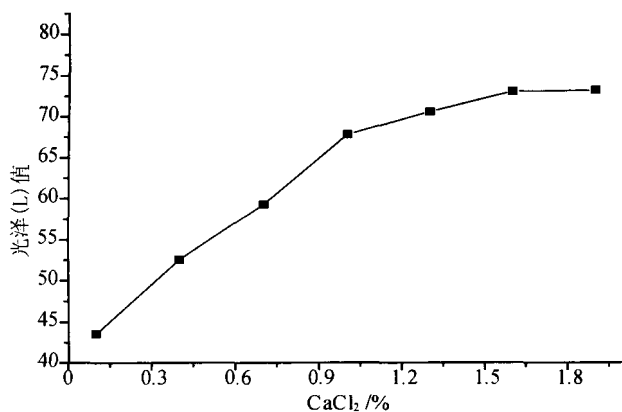


图2 不同浓度的氯化钙对干制苹果片的光泽(L)值的影响

在氯化钠为 0.7%、氯化钙为 0.6%、EDTA-2Na 0.16%和异抗坏血钠 1.3%的条件下,取不同浓度的柠檬酸,在 60℃进行苹果片进行干制,测定干制苹果片的光泽(L)值(图 3)。由图 3 可知,随着柠檬酸浓度从 0.1%增加到 1.1%,干制苹果片的光泽(L)值,到达一定值之后,趋于稳定,即当柠檬酸浓度超过 1.1%,干制苹果片的光泽(L)

值不再显著增加,由于过高的柠檬酸浓度会产生酸味,因此,该试验柠檬酸取值 0.7%较为合适。

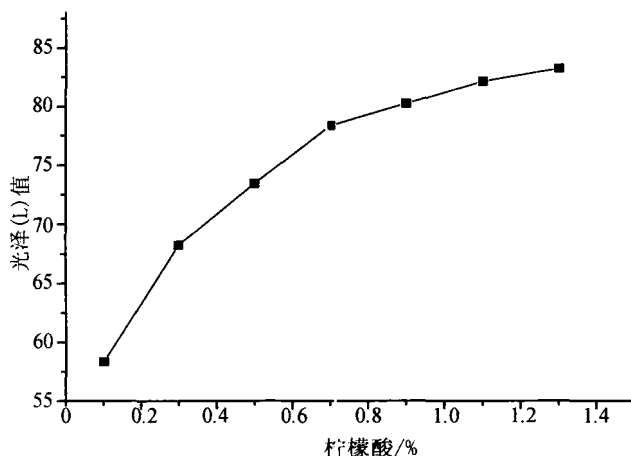


图3 不同浓度的柠檬酸对干制苹果片的光泽(L)值的影响

在氯化钠为 0.7%、氯化钙为 0.6%、柠檬酸 0.7%和异抗坏血钠 1.3%条件下,取不同浓度的 EDTA-2Na,在 60℃进行苹果片进行干制,测定干制苹果片的光泽(L)值(图 4)。从图 4 可知,随着 EDTA-2Na 浓度的升高(0.02%~0.12%),干制苹果片的光泽(L)值直线增加,在 EDTA-2Na 浓度继续增加时,光泽(L)值增长缓慢,综合各种因素,该试验中 EDTA-2Na 浓度取值为 0.16%。

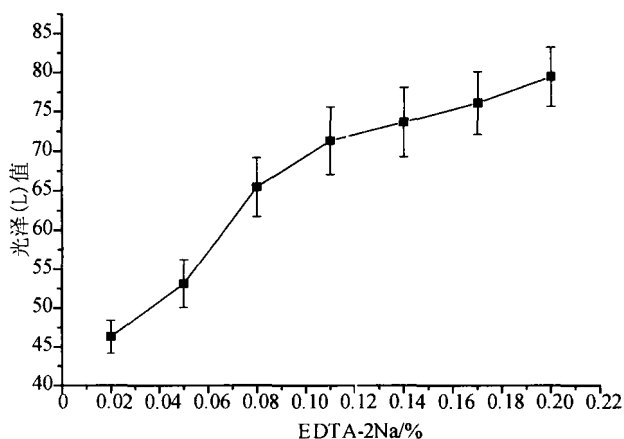


图4 不同浓度的 EDTA-2Na 对干制苹果片的光泽(L)值的影响

在氯化钠为 0.7%、氯化钙为 0.6%、柠檬酸 0.7%和 EDTA-2Na 0.16%的条件下,取不同浓度的异抗坏血钠,在 60℃进行苹果片进行干制,测定干制苹果片的光泽(L)值(图 5)。由图 5 可知,当异抗坏血酸钠从 0.1%增加到 1.9%,干制苹果片的光泽(L)值逐渐增加,在异抗坏血酸钠浓度为 1.3%时,这一值接近最大,随着异抗坏血酸钠浓度的继续增加,光泽(L)值趋于平稳。考虑生产成本等方面,异抗坏血酸钠浓度选择在 1.3%较好。

## 2.2 响应面分析试验结果

### 2.2.1 响应面分析方案及结果 Box-Behnken 由表 2 可

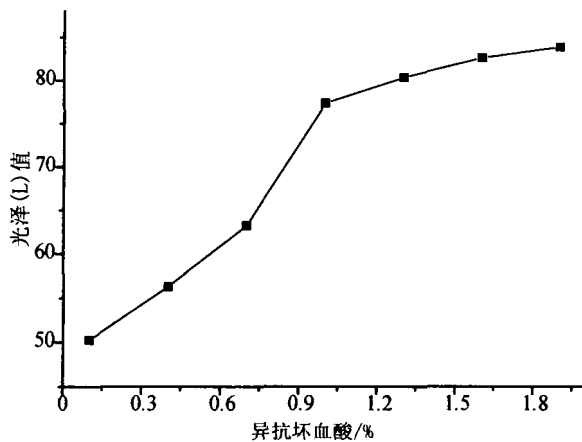


图5 不同浓度的异抗坏血酸钠对干制苹果片的光泽(L)值的影响

知,试验1~40为析因试验,41~46为中心试验。其中: $X_1$ (氯化钠0.7%), $X_2$ (氯化钙0.6%), $X_3$ (柠檬酸0.7%), $X_4$ (EDTA-2Na 0.16%), $X_5$ (异抗坏血酸钠1.3%)。以干制苹果片的亮度值(Y)为响应值,各因素经回归拟合后,得二次多项回归方程为: $Y_1 = 83.81167 + 3.495X_1 + 0.211875X_2 + 2.990625X_3 + 0.2625X_4 + 2.93625X_5 - 3.349167X_1X_1 - 0.0775X_1X_2 - 2.4775X_1X_3 - 0.38X_1X_4 - 2.385X_1X_5 - 2.276667X_2X_2 - 0.2625X_2X_3 + 0.3075X_2X_4 + 0.255X_2X_5 - 3.72X_3X_3 + 0.075X_3X_4 - 0.5025X_3X_5 - 2.410833X_4X_4 - 0.3375X_4X_5 - 4.3525X_5X_5$ 。由表2可看出,该回归模型F检验极显著( $P < 0.01$ ),其失拟项在 $\alpha = 0.05$ 水平上不显著( $P > 0.05$ ),其决定系数 $R^2 = 0.9503$ ,表明此模型拟合程度较好,其响应值的变化有95.03%与所选变量有关,即来源于氯化钠、氯化钙、柠檬酸、EDTA-2Na、异抗坏血酸钠。 $Adj R^2 = 0.9105$ ,说明该模型与实际实验拟合较好。另外方程中 $X_1$ 、 $X_3$ 和 $X_5$ 对Y值的影响高度显著,所有的二次项都有显著影响(表3、4)。因此,回归方程能较好地描述各因素与响应值之间的关系,各具体实验因子对响应值的影响不是简单的线性关系。

2.2.2 等温线图和响应面图分析 RSM方法的图形是特定的响应面Y对应的因素 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 构成的一个三维空间在二维平面上的等温图,可以直观地反映各因素对响应值的影响,从试验所得的响应面分析图上可以找到其在反应过程中的相互作用。优化响应面曲面图分别见图6、7。由图6、7可知,氯化钠、柠檬酸和异抗坏血酸钠对褐变度的影响最为显著,表现为曲线较陡,在设定的值域内,随浓度的增加,褐变度增加;而氯化钙和EDTA-2Na对干制苹果片褐变度的影响较小,表现为曲线较为平滑,且随其数值的增加或减少,响应值变化较小。提示苹果干制过程中,掌握好氯化钠、柠檬酸和异抗坏血酸钠的添加剂量因素至关重要。

表2 苹果片色泽(L)的Box-Behnken设计及试验数据

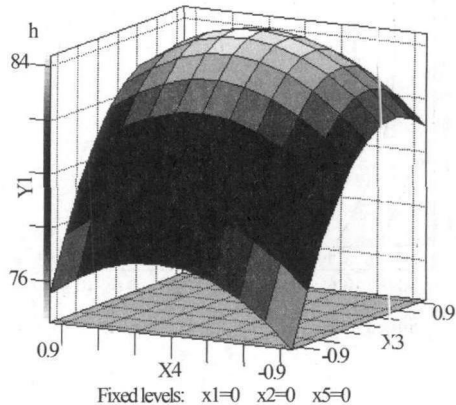
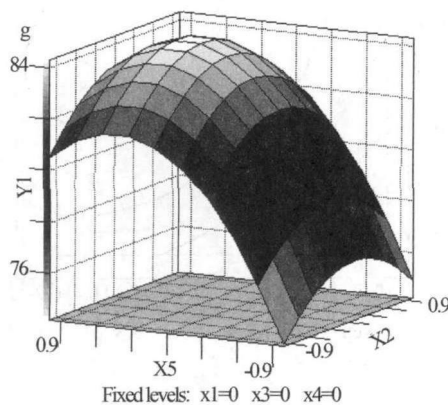
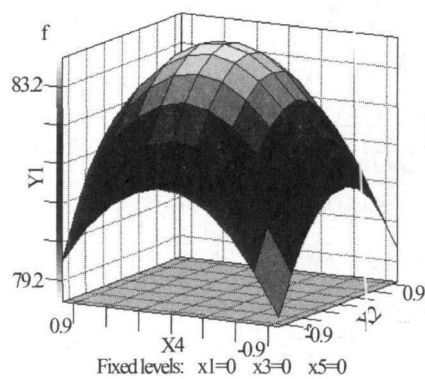
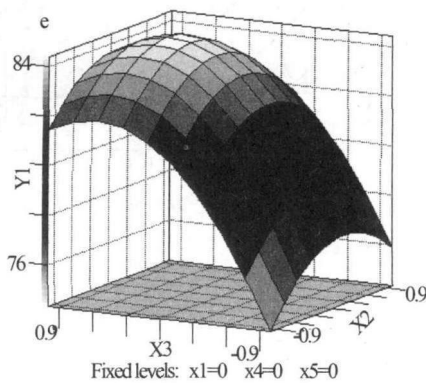
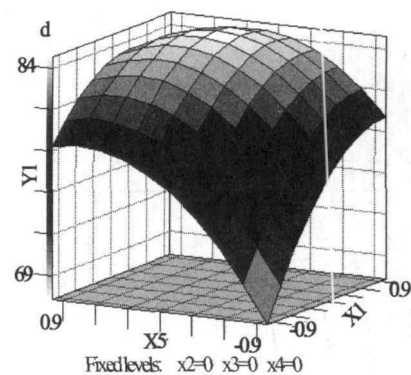
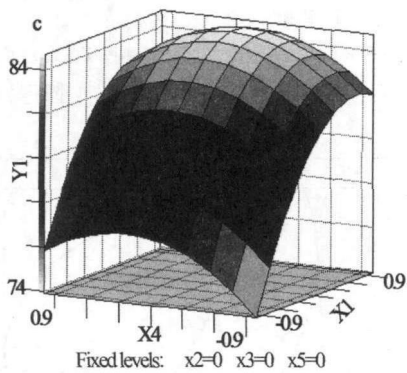
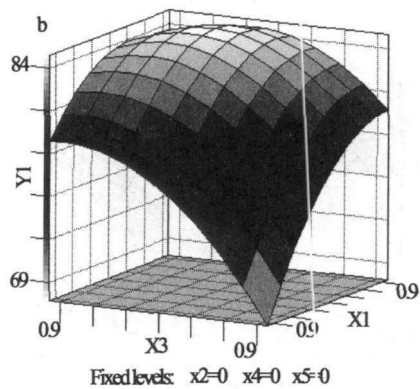
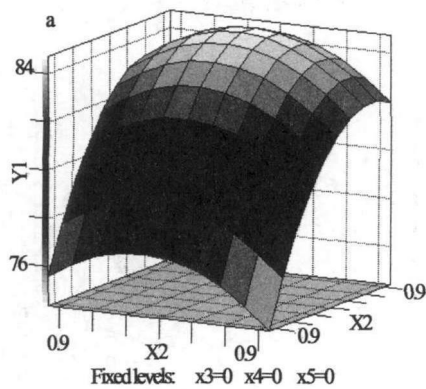
RUN	X1	X2	X3	X4	X5	Y1
1	-1	-1	0	0	0	75.17
2	-1	1	0	0	0	75.43
3	1	-1	0	0	0	80.56
4	1	1	0	0	0	80.51
5	0	0	-1	-1	0	75.43
6	0	0	-1	1	0	74.99
7	0	0	1	-1	0	79.46
8	0	0	1	1	0	79.32
9	0	-1	0	0	-1	74.34
10	0	-1	0	0	1	78.89
11	0	1	0	0	-1	73.32
12	0	1	0	0	1	78.89
13	-1	0	-1	0	0	67.57
14	-1	0	1	0	0	80.10
15	1	0	-1	0	0	79.54
16	1	0	1	0	0	82.16
17	0	0	0	-1	-1	74.59
18	0	0	0	-1	1	79.87
19	0	0	0	1	-1	75.08
20	0	0	0	1	1	79.01
21	-1	0	0	-1	0	72.32
22	-1	0	0	1	0	74.04
23	1	0	0	-1	0	80.74
24	1	0	0	1	0	80.94
25	0	-1	-1	0	0	74.41
26	0	-1	1	0	0	80.33
27	0	1	-1	0	0	75.34
28	0	1	1	0	0	80.21
29	0	0	-1	0	-1	68.54
30	0	0	-1	0	1	76.21
31	0	0	1	0	-1	76.32
32	0	0	1	0	1	81.98
33	-1	0	0	0	-1	66.83
34	-1	0	0	0	1	78.76
35	1	0	0	0	-1	79.65
36	1	0	0	0	1	82.04
37	0	-1	0	-1	0	79.11
38	0	-1	0	1	0	80.11
39	0	1	0	-1	0	80.19
40	0	1	0	1	0	82.42
41	0	0	0	0	0	84.21
42	0	0	0	0	0	83.34
43	0	0	0	0	0	83.68
44	0	0	0	0	0	83.43
45	0	0	0	0	0	84.54
46	0	0	0	0	0	83.67

表3 色泽(L)Box-Behnken设计各因素系数及t值

Effect	Estimate	Std error	t Ratio	P value
$X_1$	3.495	0.319942	10.92384	<0.0001
$X_2$	0.211875	0.319942	0.662229	0.513884
$X_3$	2.990625	0.319942	9.347385	<0.0001
$X_4$	0.2625	0.319942	0.82046	0.419708
$X_5$	2.93625	0.319942	9.177432	<0.0001
$X_1 \times X_1$	-3.349167	0.433204	-7.73115	<0.0001
$X_1 \times X_2$	-0.0775	0.639885	-0.12112	0.904568
$X_1 \times X_3$	-2.4775	0.639885	-3.87179	0.000688
$X_1 \times X_4$	-0.38	0.639885	-0.59386	0.557944
$X_1 \times X_5$	-2.385	0.639885	-3.72723	0.000995
$X_2 \times X_2$	-2.276667	0.433204	-5.25541	<0.0001
$X_2 \times X_3$	-0.2625	0.639885	-0.41023	0.685132
$X_2 \times X_4$	0.3075	0.639885	0.480555	0.635011
$X_2 \times X_5$	0.255	0.639885	0.398509	0.693638
$X_3 \times X_3$	-3.72	0.433204	-8.58718	<0.0001
$X_3 \times X_4$	0.075	0.639885	0.117209	0.907631
$X_3 \times X_5$	-0.5025	0.639885	-0.7853	0.439658
$X_4 \times X_4$	-2.410833	0.433204	-5.56512	<0.0001
$X_4 \times X_5$	-0.3375	0.639885	-0.52744	0.602539
$X_5 \times X_5$	-4.3525	0.433204	-10.0472	<0.0001

表4 Y1值的拟合统计分析

	Master Model	Predictive Model
Mean	78.20848	78.20848
R-square	95.03%	95.03%
Adj. R-square	91.05%	91.05%
RMSE	1.27977	1.27977
CV	1.636357	1.636357



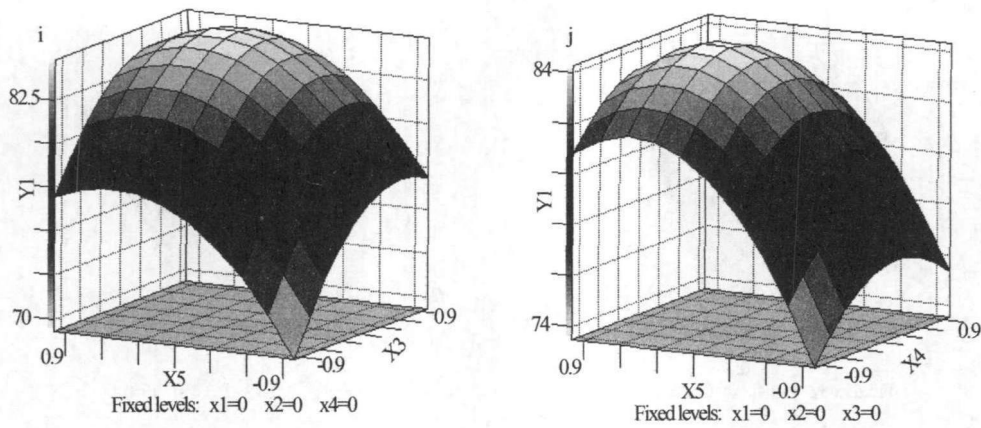
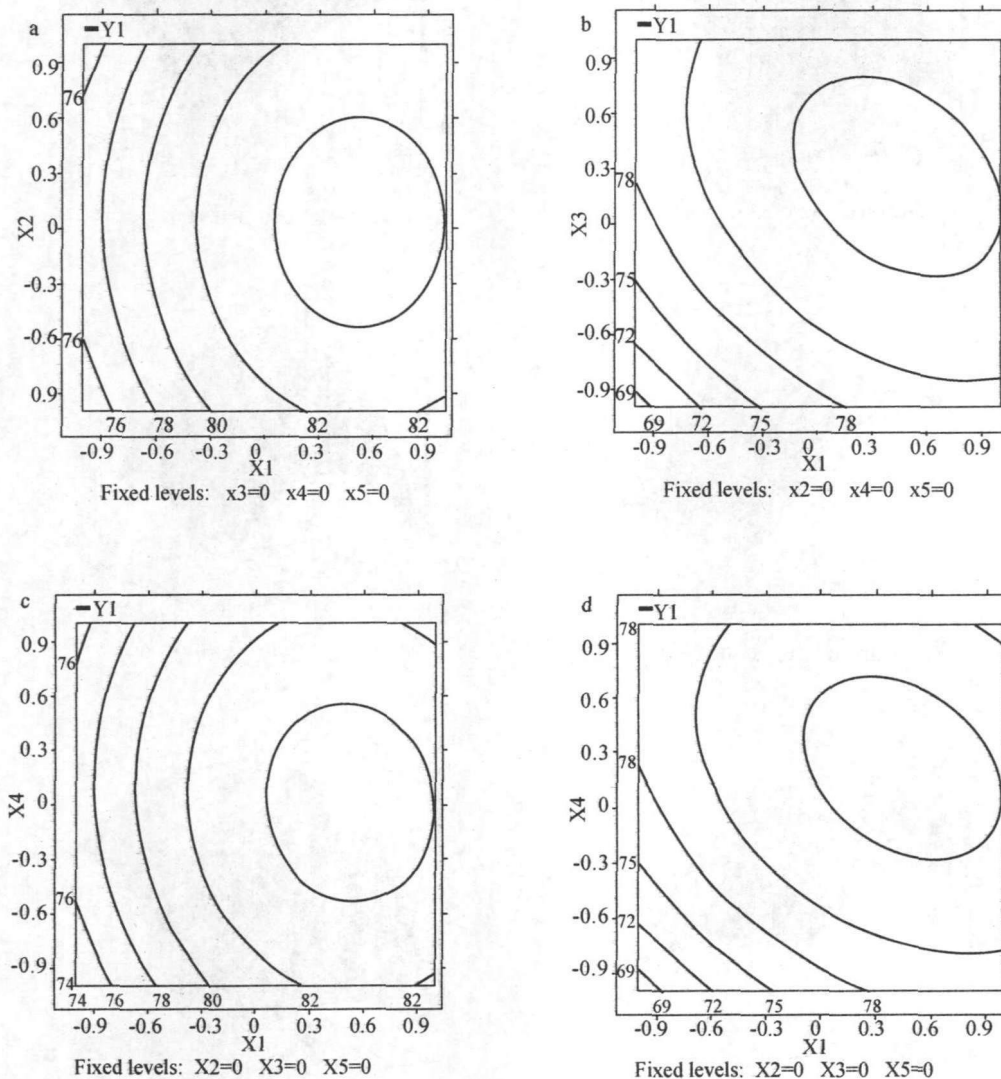


图6 不同试剂对干制苹果片的色泽(L)影响

注:氯化钠和氯化钙(a);氯化钠和柠檬酸(b);氯化钠和乙二胺四乙酸二钠(c);氯化钠和异抗坏血酸钠(d);氯化钙和柠檬酸(e);氯化钙和乙二胺四乙酸二钠(f);氯化钙和异抗坏血酸钠(g);柠檬酸和乙二胺四乙酸二钠(h);柠檬酸和异抗坏血酸钠(i);乙二胺四乙酸二钠和异抗坏血酸钠(j),下图同。



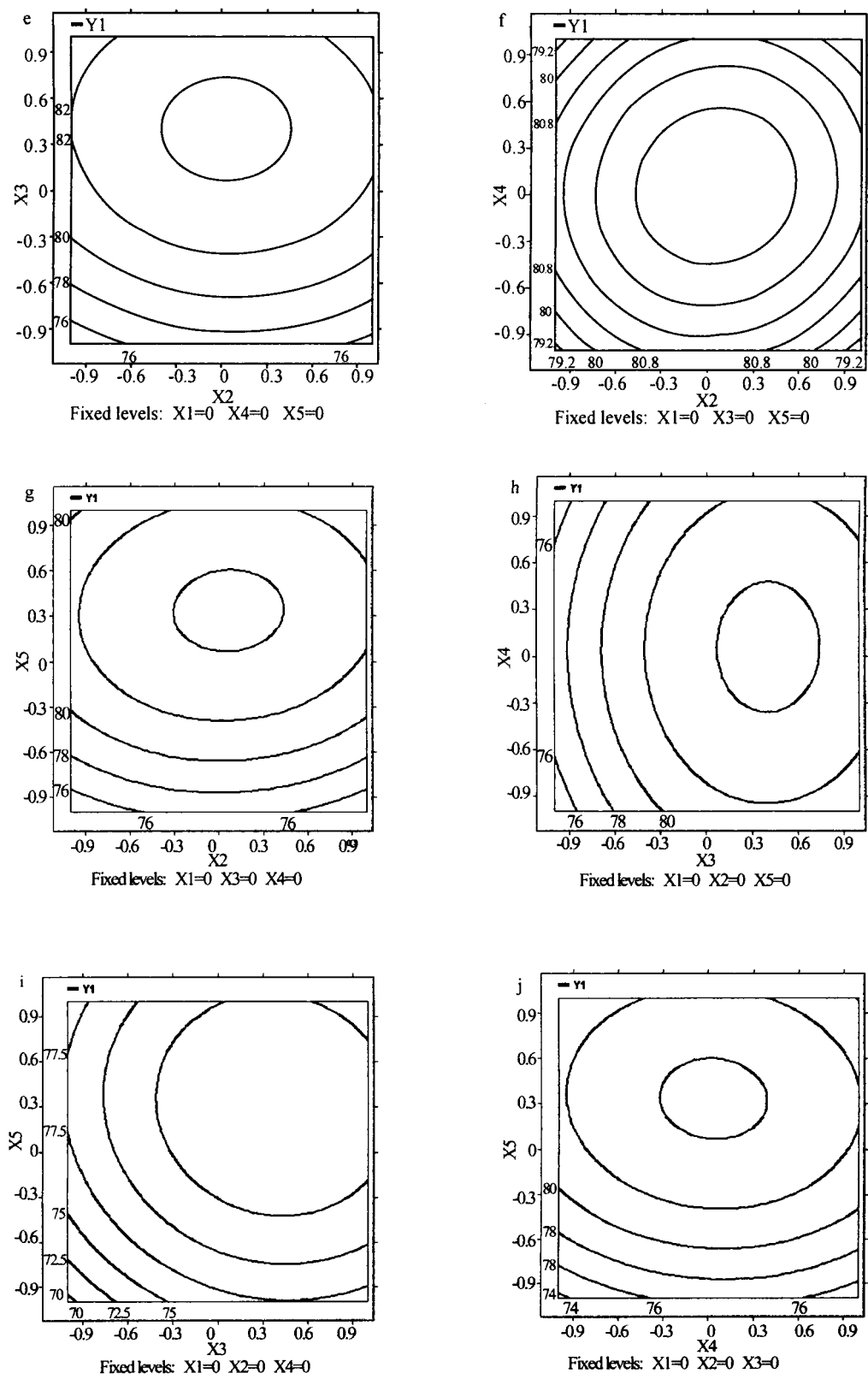


图 7 不同试剂对于干制苹果片的色泽(L)影响等高线

2.2.3 提取工艺条件的确定及可靠性验证 在模型取值范围内选择最低点为出发点,依模型进行各护色剂组合优化,可得无硫护色组合的最佳配方:氯化钠1.05%、氯化钙0.63%、柠檬酸0.94%、EDTA-2Na 0.16%、异抗

坏血酸钠 1.65%,最佳护色配方条件下干制苹果片的褐变光泽(L)值为 83.32。为检验响应曲面法的可靠性,采用上述优化条件进行试验,考虑到实际操作的便利,将配方参数修正为氯化钠 1.0%、氯化钙 0.6%、柠檬酸

0.9%、EDTA-2Na 0.16%、异抗坏血酸钠 1.6%，实际测得的干制苹果片的褐变光泽(L)值为 83.03，与理论预测值相比，其相对误差小于 0.01%。因此，采用 RSM 法优化得到的提取条件准确可靠，具有实用价值。

#### 参考文献

- [1] 张建华,杨兆艳,董文宾. 苹果(非油炸)干制品护色工艺的研究[J]. 食品科技, 2006(5): 29-30.
- [2] Mariscal M, Bouchon P. Comparison between atmospheric and vacuum frying of apple slices[J]. Food Chemistry, 2008, 107: 1561-1569.
- [3] Acevedo N C, Briones V, Buera P, et al. Microstructure affects the rate of chemical, physical and color changes during storage of dried apple discs[J].

Journal of Food Engineering, 2008, 85: 222-231.

- [4] Beveridge T, Weintraub S E. Effect of blanching pretreatment on color and texture of apple slices at various water activities[J]. Food Research International, 1995, 28: 83-86.
- [5] Rocha A M C N, Morais A M M B. Shelf life of minimally processed apple (cv. Jonagored) determined by colour changes[J]. Food Control, 2003, 14: 13-20.
- [6] Guerrero S, Alzamora S M, Gerschenson L N. Optimization of a combined factors technology for preserving banana purée to minimize colour changes using the response surface methodology[J]. Journal of Food Engineering, 1996, 28: 307-322.

## Optimization of Non-sulfur Colour-protection Compound Formula During Drying of Apple Pieces

LI Xin-ming, ZHANG Yong-mao, ZHANG Jun, WANG Xue-xi, ZHANG Fang

(Institute of Agricultural Product Storage and Processing, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou, Gansu 730070)

**Abstract:** Used apple as material, and NaCl,  $\text{CaCl}_2$ , citric acid, EDTA-2Na as test agent, response surface methodology (RSM) was used to study non-sulfur colour-protection technology during drying of apple pieces. The results showed that the optimal non-sulfur colour-protection compound formula was NaCl 1.05%,  $\text{CaCl}_2$  0.63%, citric acid 0.94%, EDTA-2Na 0.16% and sodium isoascorbate 1.65%.

**Key words:** apple; non-sulfur colour-protection; drying process; response surface methodology

## 林木涂白剂的配制与使用

秋、冬季节,林木使用涂白剂,有杀虫灭菌和保温防冻作用。此举操作简单,预防效果好,现介绍几种常用涂白剂的配制与使用方法。

**硫酸铜石灰涂白剂** 有效成分比例:硫酸铜 500 g、生石灰 10 kg。配制方法:用开水将硫酸铜充分溶解,再加水稀释;将生石灰慢慢加水熟化后,继续将剩余的水倒入调成石灰乳然后将 2 种混合,并不断搅拌均匀即成涂白剂。

**石灰硫磺四合剂涂白剂** 有效成分比例:生石灰 8 kg、硫磺 1 kg、食盐 1 kg、动(植)物油 0.1 kg、热水 18 kg。配制方法:先用热水将生石灰与食盐溶化,然后将石灰乳和食盐水混合,加入硫磺和油脂充分搅匀即成。

**石硫合剂生石灰涂白剂** 有效成分比例:石硫合剂原液 0.25 kg、食盐 0.25 kg、生石灰 1.5 kg、油脂适量、水 5 kg。配制方法:将生石灰加水熟化,加入油脂搅拌后加水制成石灰乳再倒入石硫合剂原液和盐水,充分搅拌即成。

**熟石灰水泥黄泥涂白剂** 有效成分比例:熟石灰 1 000 g、水泥 1 000 g、黄泥 1 250 g。配制方法:将熟石灰、水泥和黄泥加水混合后搅拌成浆液状即可使用,可酌情加入杀虫剂、杀菌剂以兼治林木的枝干病虫。注意做到随配随用。