

冬枣冰点及其冰点调节剂的筛选

付 坦¹, 鲁 晓 翔¹, 李 江 阔²

(1. 天津商业大学 生物技术与食品科学学院,天津 300134;2. 国家农产品保鲜工程技术研究中心,天津市农产品采后生理与贮藏保鲜重点实验室,天津 300384)

摘要:研究了不同成熟度冬枣的冰点以及冰点调节剂对冬枣冰点的影响。结果表明:冬枣(白熟期)的冰点是-2.70℃;冬枣的冰点与其可溶性固形物含量之间呈良好的负相关关系,回归方程为 $y = -0.1567x + 0.6561$;氯化钙是较好的冰点调节剂,当冬枣用3%的氯化钙处理30 min后,可以使冬枣的冰点由-2.70℃降低到-3.20℃。表明冬枣的冰点是可调的,适宜的调节剂可以使冬枣的冰点有较大幅度的降低。

关键词:冬枣;冰点;冰点调节剂

中图分类号:TS 201.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2012)16-0155-04

冬枣(*Zizyphus jujube* Mill. cv. Dongzao)独产中国,以其成熟晚而得名。冬枣味美而营养丰富。据报道^[1],冬枣含有19种氨基酸、多种维生素和微量元素以及抗癌物质,如环磷酸腺苷、环磷酸鸟苷等,是目前公认的品质最好的鲜食枣品种^[2]。然而,由于冬枣水分含量高,对环境中的CO₂特别敏感,且皮薄质脆,易产生伤口而引起霉菌感染;此外,冬枣的呼吸强度大,采后极易失水、萎缩、酒软和霉烂,且营养物质大量损失,从而丧失商品价值和食用价值^[3-4]。因此,研究冬枣采后保鲜,延长冬枣的有效供应期具有重要的意义。

冰温贮藏是将食品贮藏在0℃以下至其冻结点的一种贮藏方法,属于非冻结保存,是继冷藏、CA贮藏后的新一代保鲜技术。据报道^[5],冰温贮藏不破坏植物组织细胞,能抑制果蔬的呼吸作用和其中有害微生物的活动,并能提高果蔬的品质,实现食品的长期贮藏。因此,果蔬的冰温贮藏引起研究人员的广泛关注,已在杨梅、红富士苹果、葡萄、樱桃和青椒^[6-10]等的贮藏中进行了试验,并都取得了成功。但是,冰温贮藏技术在应用时也有制肘之处,如可利用的温度范围狭小,从而对配套设施的技术要求较高。解决这一问题的思路之一是尽可能地扩大试材的冰温范围,如可以通过利用冰点调节剂处理果蔬,从而使果蔬细胞在更大的温度范围内始终处

于活体状态。

目前,有关冬枣冰点与冰点调节剂的研究报道较少,而且已有的研究尚不系统。李敏等^[11]选用了几种不同的冰点调节剂处理冬枣,发现可使冬枣的冰点有不同程度的降低。说明冬枣的冰点是可调的。试验通过系统研究冬枣冰点与冬枣可溶性固形物含量的关系,以及不同冰点调节剂对冬枣冰温的影响等,以期为冬枣冰温贮藏奠定基础理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

冬枣于2011年10月采于天津市静海县广成冬枣种植专业合作社。冬枣采后当天运回国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津),并于冷库(-1±0.5)℃中预冷24 h。然后,挑选大小适中、无机械损伤、无病虫害的枣果,并将枣果按不同成熟度(白熟期、点红期、少半红期、半红期、多半红期和全红期)分开后,再用微孔袋包装,待测。

主要试剂:维生素C、山梨糖醇,均为分析纯,购于天津博美科生物技术有限公司;葡萄糖、氯化钙,均为分析纯,购于天津市光复精细化工研究所。

仪器设备:数显温度计(精密度为0.1℃),天津今明仪器有限公司;九阳料理机,九阳股份有限公司;卧式冷藏冷冻转换柜(BC/BD-628A),青岛海尔特种电冰柜有限公司;PAL-1数字手持折光仪,日本Atago公司。

1.2 试验方法

1.2.1 冰点测定方法 随机选取无病害、无机械伤,去除果柄和核仁的冬枣100 g,用打浆机将果肉打浆;然后,把浆液置于100 mL的三角瓶中,深度约8~9 cm,将数

第一作者简介:付坦(1987-),女,在读硕士,研究方向为农产品加工与贮藏。E-mail:anxinle_cool@163.com

责任作者:鲁晓翔(1962-),女,硕士,教授,研究方向为农产品加工与贮藏。E-mail:lxxiang@tjcu.edu.cn

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAD38B01);天津市重点科技攻关资助项目(11ZCKFNC01900)。

收稿日期:2012-04-27

显温度计插于浆液中，并固定好（注意温度计的探头不要碰壁）；把固定好的三角瓶放于冰柜（-18℃）中，当温度降至0℃时开始记录时间，即温度每降低0.1℃，记录1次时间，当温度变化出现平台期时即为冰点温度。取3次重复平均值。

1.2.2 可溶性固形物的测定 冬枣打浆后用3层纱布过滤，取汁液，用手持折光仪测定，取10次重复平均值。

1.2.3 不同的调节剂对冬枣冰点温度的影响 取适量的冬枣分别浸泡在配制好的各冰点调节剂溶液中，30 min后取出晾干。去除果柄和核仁，果肉用打浆机打浆，然后将数显温度计插于浆液中，测定其冰点温度。每组3次重复，取其平均值。冰点测定方法同1.2.1处。表1为选取的冰点调节剂及其质量分数。

表1 冰点调节剂的浓度

Table 1 The concentration of freezing point regulators

冰点调节剂	浓度/%				
维生素C	0.5	3	5	7	9
氯化钙	0.5	3	5	7	9
葡萄糖	0.5	3	6	9	12
山梨糖醇	0.5	1	3	6	9

1.2.4 浸泡时间对冬枣冰点温度的影响 选用1.2.3得出的最佳的冰点调节剂处理冬枣，浸泡时间设定5个水平：即15、30、60、90、120 min，其余操作步骤同1.2.3处。

2 结果与分析

2.1 冬枣冰点温度的确定

2.1.1 冬枣（白熟期）冰点的确定 冰点是果蔬重要的物理参数，测定冰点是果蔬成功进行冰温贮藏的基础^[12]。在测定果蔬冰点时，其浆液温度随着时间而不断下降，当降至冰点时，由于液体结冰发生相变而释放出潜热的物理效应，汁液并不结冰，此时温度开始变得平稳，并在一段时间内维持某一温度不变，这时的温度即为被测样品的冰点，此后汁液温度将再次下降，直至汁液大部分结冰。图1为冬枣浆液的冻结曲线。由图1可知，在低温条件下，冬枣浆液的温度迅速下降，在16.3 min时，温度达到最低值-2.7℃，此后一直维持这一温度，表明冬枣浆液开始冻结并放出潜热；32 min后，温度再次

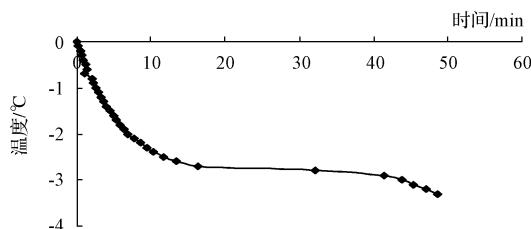


图1 冬枣的冻结曲线

Fig. 1 The 'Dongzao' jujube freezing point curve

开始下降，表明浆液开始大部分结冰。由此，可以确定冬枣（白熟期）浆液的冰点是-2.70℃左右。

2.1.2 不同成熟度冬枣的冰点温度 进行贮藏保鲜的冬枣一般采用未完全成熟的果实，包括白熟期、点红期、少半红期、半红期的枣果。该试验研究发现，不同成熟度的冬枣的冰点温度不同。王颉等^[13]研究发现，果蔬的冰点温度与可溶性固形物含量之间呈高度的负相关关系。因此，该试验在测定不同成熟度的冬枣的冰点的同时也测定了其可溶性固形物含量，已确立冬枣在二者之间的相互关系。由表2可知，随着冬枣成熟度的增加，其可溶性固形物含量也增加，而冰点温度却下降，即冬枣的成熟度与其冰点温度呈负相关关系。因此，该试验对其关系进行了线性回归分析。由图2可知，随着冬枣可溶性固形物含量的增加，其冰点温度逐渐降低。由 $R^2=0.9794$ ，可将可溶性固形物(x)和冰点温度(y)进行线性回归，建立回归方程： $y=-0.1567x+0.6561$ 。利用该回归方程，只要迅速的测出冬枣的可溶性固形物的含量，便可以迅速计算出其冰点温度，这对冬枣的冰温贮藏具有重要的现实指导意义。

表2 不同成熟度冬枣的冰点温度及可溶性固形物的含量

Table 2 The freezing point temperature and soluble solids of different maturity 'Dongzao' jujube

成熟度	可溶性固形物/%	冰点/℃
白熟	21.6	-2.8
点红	24.3	-3.1
少半红	25.7	-3.3
半红	26.7	-3.5
多半红	27.1	-3.6
全红	29.3	-4.0

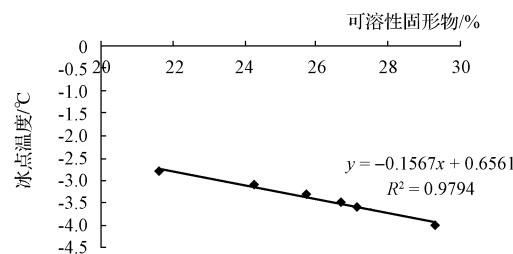


图2 冬枣的可溶性固形物与冰点温度的关系

Fig. 2 The relationship between soluble solids and ice temperature

2.2 不同调节剂对冬枣冰点温度的影响

2.2.1 维生素C对冬枣冰点温度的影响 由图3可知，当维生素C(VC)浓度为0.5%时，冬枣的冰点温度为-2.60℃；此后随着VC浓度的升高，冬枣的冰点温度不断降低，当VC的浓度为7%时，冬枣的冰点温度降到最低值，为-2.90℃，较最初冬枣的冰点温度降低了-0.20℃；之后随着VC浓度的继续增加，冬枣的冰点温度

又开始升高。究其原因可能是当VC浓度较低时渗透压较低,VC不易进入冬枣;当浓度适宜时,VC便可进入冬枣体内参与体液的构成,从而使冬枣可溶性固形物含量增加,冰点温度下降;但是当VC浓度继续增加超过7%时,由于浓度较大,产生较高的渗透压,造成冬枣自身的小分子物质渗出较多,从而导致冬枣冰点温度上升。

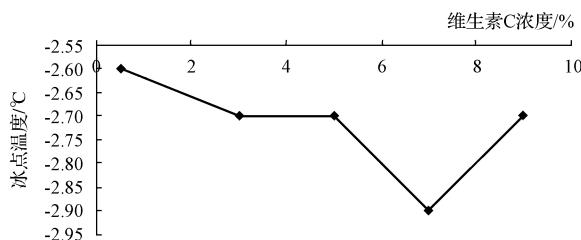


图3 维生素C对冬枣冰点温度的影响

Fig. 3 The effect of dipping VC solution treatment on ice temperature of 'Dongzao' jujube

2.2.2 氯化钙对冬枣冰点温度的影响 由图4可知,当氯化钙浓度为0.5%,冬枣冰点温度为-2.80℃;氯化钙浓度为3%时,冬枣冰点温度降到最低值,为-3.20℃;之后随着氯化钙浓度的继续增加,冬枣冰点温度升高。整体来看,氯化钙对冬枣冰点温度的降低非常有效,使冬枣冰点从-2.70℃降低到-3.20℃。试验还同时分别测定了经3%氯化钙处理的与不经其处理的冬枣的可溶性固形物含量,其值各为25.1%和21.6%,即可溶性固形物含量增加了4.5%,这可能是冬枣冰点降低的主要原因。分析其原因,可能是氯化钙是小分子物质,较易进入冬枣果肉组织,从而使可溶性固形物含量增加,冰点温度降低。

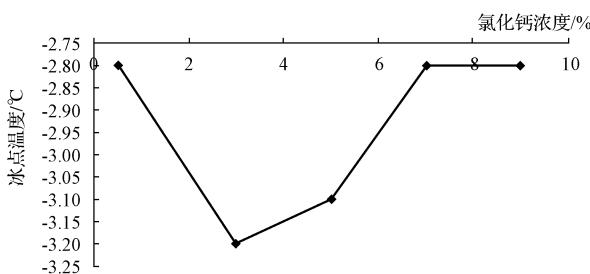


图4 氯化钙浸泡对冬枣冰点温度的影响

Fig. 4 The effect of dipping calcium chloride solution treatment on ice temperature of 'Dongzao' jujube

2.2.3 葡萄糖对冬枣冰点温度的影响 由图5可知,当葡萄糖浓度为0.5%和9%时,冬枣的冰点为-2.90℃;当葡萄糖浓度为3%时,冬枣冰点为-3.00℃,较最初的冰点温度降低了一0.30℃;当葡萄糖浓度为6%时,冬枣的冰点为-2.80℃;当葡萄糖浓度为12%时,冰点温度为-2.70℃,表明葡萄糖对冬枣冰点温度的调节有一定的作用,这可能是葡萄糖较易溶于水,有利于与水结合

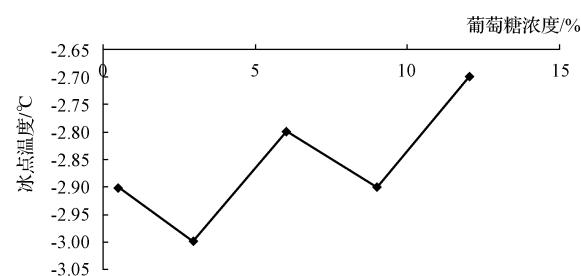


图5 葡萄糖对冬枣冰点温度的影响

Fig. 5 The effect of dipping glucose solution treatment on ice temperature of 'Dongzao' jujube

而进入冬枣体内的缘故。

2.2.4 山梨糖醇对冬枣冰点温度的影响 由图6可知,当冬枣用0.5%和6%的山梨糖醇浸泡时冬枣冰点温度为-2.80℃,较最初的冰点温度仅降低了0.10℃,调节效果不明显。测定经山梨糖醇处理的冬枣的可溶性固形物含量发现,其与不经处理冬枣的可溶性固形物含量相差不大。分析其原因可能是山梨糖醇不易进入冬枣体内,也可能浸泡时间不够,具体原因有待继续研究。

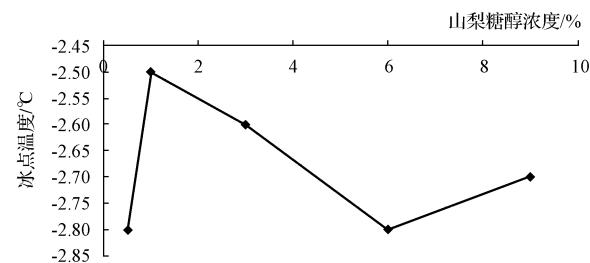


图6 山梨糖醇对冬枣冰点温度的影响

Fig. 6 The effect of dipping sorbitol solution treatment on freezing point temperature of 'Dongzao' jujube

2.3 浸泡时间对冬枣冰点温度的影响

由图7可知,当用氯化钙处理15 min后,冬枣冰点为-3.10℃;当浸泡30 min时,冬枣冰点降到最低,为-3.20℃;之后随着浸泡时间的延长,冬枣的冰点温度又逐渐上升。分析原因,可能是当浸泡时间短时,氯化钙没有充分渗入到冬枣体内,所以对冬枣冰点的影响较

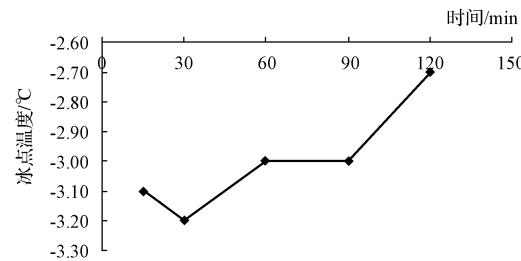


图7 浸泡时间对冬枣冰点温度的影响

Fig. 7 The effect of dipping time on freezing point temperature of 'Dongzao' jujube

小;但是当浸泡时间过长时,可能因冬枣细胞内渗透压较高,使溶液中的水过多进入冬枣体内,从而导致对冬枣冰点调节效果的降低。

综上所述,每种调节剂对冬枣冰点都有一定程度的影响,但是不同调节剂的作用各有不同,这与每种调节剂的性质、使用浓度及作用时间都有一定关系。该试验综合考虑各方面因素,研究发现,当冬枣用3%的氯化钙处理30 min时效果最好,可以使冬枣的冰点温度由-2.70℃降低为-3.20℃。通过调节剂的作用,促使冬枣果实内可溶性固形物增加,冰点下降,冰温带拓宽,增强了控制冷库温度的可操作性,为实现冬枣冰温保鲜奠定了基础。

3 结论

白熟期冬枣的冰点温度为-2.70℃。

冬枣的可溶性固形物含量与其浆液冰点温度呈显著的负相关性, $y = -0.1567x + 0.6561, R^2 = 0.9794$;在实际工作中,可利用该回归方程,测出冬枣的可溶性固形物含量,便可以计算出其冰点温度。

冰点调节剂的使用,可以使冬枣的可溶性固形物含量增加,降低其冰点,冰温带扩大,有利于果蔬的冰温贮藏。目前使用的冰点调节剂一般为小分子物质,这些小分子物质更易透过果皮进入果蔬体内,或参与细胞壁的构成,维持细胞膜结构的完整性,或进入果蔬体内构成体液,从而增加其可溶性固形物的含量,使得其冰点降低。该试验中采用的冰点调节剂有维生素C、山梨糖醇、葡萄糖和氯化钙,结果表明,这些调节剂对冬枣的冰点

都有一定的影响,其中以氯化钙的作用最为显著,当冬枣用3%氯化钙处理30 min后,其冰点温度可由原来的-2.70℃降低到-3.20℃。

参考文献

- [1] 李守勇,续九如,张华丽,等.冬枣研究进展[J].中国果树,2004(1):47-51.
- [2] 曲泽洲,王永蕙.中国果树志·枣卷[M].北京:中国林业出版社,1993:229-230.
- [3] 刘晓军,王群.冬枣的湿冷保鲜技术研究[J].山西农业科学,2001,29(3):73-76.
- [4] 刘晓军,王群.冬枣湿冷保鲜技术试验研究[J].中国农业大学学报,2001,6(4):93-97.
- [5] 石文星,邵双全,李先庭.冰温技术在食品贮藏中的应用[J].食品工业科技,2002,23(4):64-66.
- [6] 李共国,马子骏.杨梅冰温贮藏保鲜研究[J].食品工业科技,2004,25(3):130-131.
- [7] 赵猛,冯志宏,李建华,等.红富士苹果冰温贮藏的研究[J].保鲜与加工,2010,10(5):26-29.
- [8] 张昆明,朱志强,农邵庄,等.冰温结合气调包装对葡萄贮藏保鲜效果的影响[J].食品研究与开发,2011,32(1):126-130.
- [9] 王珊珊,朱志强,农绍庄,等.樱桃冰温塑料箱式气调保鲜的效果[J].果树学报,2010,27(5):843-847.
- [10] 郭丽,程建军,马莺,等.青椒冰温贮藏的研究[J].食品科学,2004,25(11):323-325.
- [11] 李敏,张桂.冬枣冰温贮藏保鲜研究[J].河北科技大学学报,2003,24(3):26-29.
- [12] 胡位荣,张昭其,蒋跃明,等.采后荔枝冰温贮藏的适宜参数研究[J].中国农业科学,2005,38(4):797-802.
- [13] 王颉,李里特,丹阳.果品蔬菜冰点同可溶性固形物含量关系的研究[J].制冷学报,2005,26(1):14-18.

The Freezing Point Temperature of ‘Dongzao’ Jujube and the Selection of Freezing Point Regulator

FU Tan¹, LU Xiao-xiang¹, LI Jiang-kuo²

(1. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134; 2. National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, Tianjin 300384)

Abstract: In this experiment, the freezing point of different maturity ‘Dongzao’ jujube was determined and the influence of different freezing point regulator was measured. The results showed that the freezing point of ‘Dongzao’ jujube (white ripe stage) was -2.70℃; the regression equation of ‘Dongzao’ jujube’s freezing point temperature and soluble solids was $y = -0.1567x + 0.6561$. Calcium chloride was a good freezing point regulator, when ‘Dongzao’ jujube was processed with 3% calcium chloride 30 min, the freezing point of ‘Dongzao’ was decreased from -2.70℃ to -3.20℃. Therefore, the freezing point of ‘Dongzao’ jujube could be regulated, the freezing point could be greatly reduced by appropriate regulator.

Key words: ‘Dongzao’ jujube; freezing point; freezing point regulator