

# 不同处理方法对小松菜冻藏期保鲜品质的影响

朱东兴<sup>1</sup>, 刘天鹤<sup>2</sup>, 仲伟<sup>2</sup>, 韩曜平<sup>1</sup>, 黄友如<sup>1</sup>, 陈义勇<sup>1</sup>

(1.常熟理工学院 生物与食品工程学院,江苏 常熟 215500;2.台太兴业(常熟)食品有限公司,江苏 常熟 215537)

**摘要:**以新鲜小松菜为试材,采用小苏打复合液、乙酸锌复合液 2 种不同保绿途径对其冻藏前进行烫漂处理,并对小松菜钙、钠、锌元素含量进行测定,比较了 2 种不同前处理消解方法精确性,研究了不同处理方法对冻藏期小松菜相关品质指标的影响。结果表明:2 种保绿途径均显著延缓了小松菜总叶绿素含量的损失( $P < 0.05$ ),不同程度增加了样品中钙、钠、锌离子含量,其中金属离子保绿途径的乙酸锌复合液处理样品的锌离子残留量超标,相比而言,碱保绿途径的小苏打复合液处理对冻藏期小松菜相关元素残留安全性及护绿效果较好,处理时应避免长时间、高温烫漂对产品硬脆度的破坏而抵消复合液中钙离子的保脆效应。

**关键词:**小松菜;护绿;保鲜;电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)

**中图分类号:**TS 255.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2016)10-0131-04

速冻蔬菜是将新鲜蔬菜在工厂预处理并切段加工后,低温快速冻结制成的小包装食品,以其营养好、保存期长、食用方便(以净菜直接烹调)而成为国外蔬菜消费主流,也成为我国附加值高的出口创汇农产品之一<sup>[1-2]</sup>。但许多绿色蔬菜在速冻加工中受光、温、酸性等不当环境影响,翠绿色的叶绿素中镁离子易被氢离子取代形成脱镁叶绿素,使蔬菜褪色为褐绿或黄色<sup>[3]</sup>,极大降低了产品品质与商业价值。

由于低温、避光在现代规模化果蔬采收加工环节难以完全实现,且果蔬内部本来含有大量有机酸,加工中采取避光、低温并避免与酸性溶液接触的常规方式<sup>[4]</sup>,在实际生产中可行性较差。目前果蔬加工工艺中防止鲜绿褪色的手段主要有加碱保绿(如用碳酸氢钠等碱溶液处理,与不稳定的叶绿素反应生成稳定的绿色叶绿素钠盐)、金属离子取代镁(如用铜、锌、钙盐在酸性环境处理,置换叶绿素镁离子而与叶绿素反应生成稳定绿色的叶绿素锌、铜、钙盐)等护绿方法<sup>[4-6]</sup>。由于果蔬绿色降解的机制和途径较复杂,不同产品护绿手段及条件等预处理存在种类及其品种差异<sup>[2]</sup>,探索适宜于附加值高、适销对路速冻蔬菜的安全护绿处理手段,对提高其品质与经济价值十分必要,该研究以我国出口销售中主产速冻

蔬菜之一的小松菜为试材,着重探讨加碱保绿途径的食品添加剂小苏打复合液处理与金属离子保绿途径的营养强化剂锌离子复合液处理,对冻藏期蔬菜护绿保鲜等部分品质的影响,以期为速冻小松菜加工过程中防止褪色及保持品质,采取相应切实可行的护绿保鲜方法提供合理思路与理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试小松菜品种“极乐天”,采自台太食品(常熟)有限公司生产基地。选择新鲜脆嫩、无腐烂、枯叶的小松菜,用流动清水洗净表面泥土和脏污后,再用纯净水冲洗干净并沥干,断面整齐切去根部并切段以备后续处理。

### 1.2 试验方法

1.2.1 碱复合液护绿处理(简称 T1) 原料挑选、清洗与切分→碱护绿复合液烫漂处理(0.35%碳酸氢钠、0.40%氯化钠、97℃条件下漂烫 72 s)→冷却、沥干→0.20%氯化钙溶液 25℃下浸泡 30 min→沥干、包装→-30℃快速预冷 8 h 以上→-18℃冷柜冻藏→定期评估相关品质指标。该组处理重复 3 次,单次重复样品用小松菜 150 g。

1.2.2 锌离子复合液护绿处理(简称 T2) 原料挑选、清洗与切分→0.60%的氯化钠溶液 25℃下浸泡 1 h→锌离子护绿复合液烫漂处理(799.72 mg·L<sup>-1</sup>乙酸锌、0.06%氯化钙、pH 4.5、96℃条件下漂烫 10 s)→冷却、沥干、包装→-30℃快速预冷 8 h 以上→-18℃冷柜冻藏→定期评估相关品质指标。该组处理重复 3 次,单次

**第一作者简介:**朱东兴(1977-),男,硕士,副教授,研究方向为园艺产品采后贮藏与保鲜。E-mail: eastar@cslg.edu.cn.

**基金项目:**苏州市科技计划资助项目(SYN201517);常熟市农业科技计划资助项目(CN201417)。

**收稿日期:**2016-02-14

重复样品用小松菜 150 g。

1.2.3 对照(简称 CK) 原料不做护绿处理,仅生产常用普通热烫后速冻包装,即原料挑选、清洗与切分→普通热烫(96 °C, 30 s)→冷却、沥干、包装→-30 °C快速预冷 8 h 以上→-18 °C冷柜冻藏→定期评估相关品质指标。该组处理重复 3 次,单次重复样品用小松菜 150 g。

1.2.4 不同消解方法处理小松菜 称取小松菜材料,用双蒸水洗涤 3 次,剪刀剪碎供硝酸-高氯酸复合体系湿法消解、干法灰化消解处理,消解方法参照国标法<sup>[9-11]</sup>,湿法消解中加入混合酸过夜后加热消解,在消解中除加入硝酸-高氯酸混合酸消化液外,可加入 5~6 滴双氧水加速消解,消解液呈无色透明时如有残渣可加 10 mL 盐酸(1:11,V/V)溶解,消解结束用 5~6 mL 氧化镧(20 g·L<sup>-1</sup>)溶液多次洗涤烧杯(以减小 Al、Si 等共存元素的干扰)<sup>[12]</sup>,并转移洗涤液定容。

1.2.5 仪器测试条件与测定 ICP-OES(全谱直读等离子发射光谱)仪工作条件:功率 1 300 W,冷却气流量 15.0 L·min<sup>-1</sup>,辅助气流量 0.2 L·min<sup>-1</sup>,雾化气流量 0.7 L·min<sup>-1</sup>,冲洗时间 30 s,读数 3 次。按照 ICP-OES 仪工作条件进行测定,得出元素系列标准溶液浓度与对应的发光强度,绘制标准曲线。相同的工作条件下测定样品溶液的发光强度,根据标准曲线得出样品溶液各元素的相应浓度,最终换算为相应含量。

### 1.3 项目测定

1.3.1 总叶绿素含量测定 参照张志良等<sup>[7]</sup>的方法。

1.3.2 锌、钙、钠元素含量测定 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定<sup>[8]</sup>,用 ICP-OES 测定 Ca(1.0、5.0、10.0 μg·mL<sup>-1</sup>),Na(1.0、10.0、20.0 μg·mL<sup>-1</sup>),Zn(0.1、1.0、5.0 μg·mL<sup>-1</sup>)各个质量浓度的标准溶液,以标准溶液浓度(μg·mL<sup>-1</sup>)为横坐标  $x$ ,其对应的发射光强度为纵坐标  $y$ ,绘制标准曲线。

1.3.3 叶柄硬脆度的测定 采用 TA-XT Express 型质构仪,取不同烫漂处理组冻藏后解冻的小松菜,对样品叶梗进行硬脆度测定,每组测定的 3 份重复样品中,单个重复测定 5 次,取平均值。测试探头 P/2 柱头(2 mm),采用 TPA 测量模式,测前速度 0.8 mm·s<sup>-1</sup>,测后和测中速度为 5.0 mm·s<sup>-1</sup>,压缩距离 1 mm,触发力为 0.098 N。

### 1.4 数据分析

试验数据采用 Excel 软件作标准曲线图,用 SPSS 统计软件对数据进行差异显著性检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 钙、钠、锌元素 ICP-OES 测定的标准曲线

Ca、Na、Zn 回归曲线如图 1~3 所示。

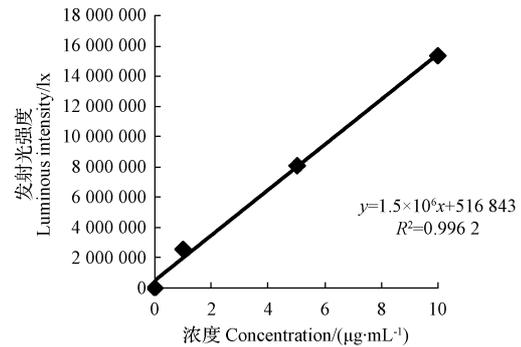


图 1 不同钙浓度范围的标准曲线

Fig. 1 Calcium standard working curve

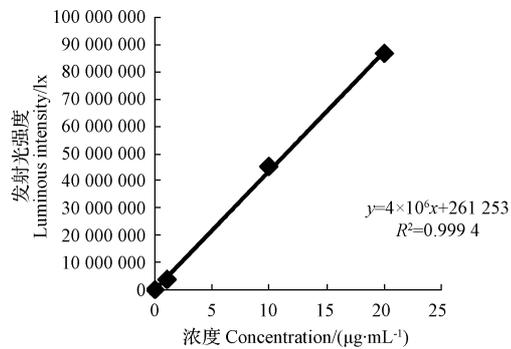


图 2 不同钠浓度范围的标准曲线

Fig. 2 Sodium standard working curve

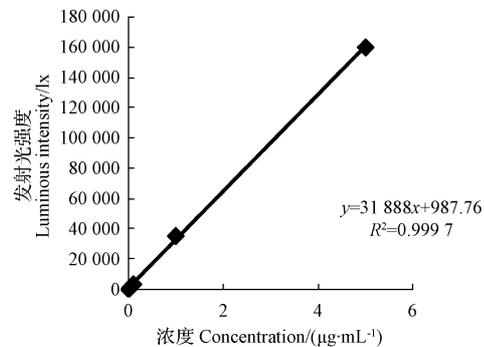


图 3 不同锌浓度范围的标准曲线

Fig. 3 Zinc standard working curve

### 2.2 钙、钠、锌元素测定中样品消解方法的准确性与精密密度

由表 1 可知,采用湿法消解法处理样品后,测定的钙、钠、锌元素含量分别是干法灰化法测得元素含量的

表 1 2 种样品处理方法对比

Table 1 The comparison of different sample pretreatment methods for determination zinc, calcium and sodium residue μg·g<sup>-1</sup>

处理方法 Treatment	Ca	Na	Zn
湿法消解法 Wet digestion	1 871.61	95.86	4.72
干法灰化 Dry ashing digestion	655.38	49.93	3.45

2.86、1.92、1.37 倍,湿法消化处理元素含量明显高于干法灰化法。

结合表 2 中加标回收率试验显示,测定样品经湿法消解处理的钙、钠、锌元素测定的加标回收率为 74.92%~82.28%,大幅高于干法灰化处理样品中 3 种元素的回收

34.68%~39.19%,说明湿法消解处理比干法灰化处理稳定性好,结果可靠,其原因可能为干法灰化由于高温,待测元素有所损失<sup>[8]</sup>。因此,后续不同护绿处理组材料元素测定,选择精确度好的硝酸-高氯酸复合体系湿法消解法进行样品处理。

表 2 加标回收率及精密度试验结果

Table 2 Standard addition recovery and precision of different sample pretreatment methods

样品 Sample	待测元素 Test element	样品质量 Sample weight /g	样品中含量值 Element content /μg	加标量 Addition of standard element /μg	测定总量 Total content /μg	回收率 Element recovery rate /%	相对标准偏差(n=7) Relative standard deviation /%
湿法消解处理 Wet digestion	钙	2.145	4 014.60	1 000	4 837.40	82.28	1.4
	钠		205.62	100	281.90	76.28	3.4
	锌		10.12	10	17.61	74.92	0.6
干法灰化处理 Dry ashing digestion	钙	2.080	1 363.19	1 000	1 714.36	35.12	2.6
	钠		103.85	100	138.53	34.68	0.8
	锌		7.17	10	11.09	39.19	0.9

### 2.3 不同护绿保鲜处理途径对速冻小松菜品质影响

由表 3 可知,采用小苏打碱复合液护绿(T1)以及采用锌离子复合液护绿(T2)方案处理后,冻藏期小松菜中钙、钠、锌 3 种元素含量均不同程度高于未经复合液处理的对照组样品(CK),其中 T2 组样品锌元素的残留高于规定的 20 mg·kg<sup>-1</sup> 食用安全残留量<sup>[13]</sup>;2 组不同途径处理样品的钙元素含量均显著高于对照组含量( $P < 0.05$ ),但 2 组处理间钙元素含量差异未达到显著水平

( $P > 0.05$ ),高浓度、长时间、常温钙离子浸泡处理(0.20%氯化钙溶液 25 °C 下浸泡 30 min)的 T1 组样品钙元素含量仅略高于低浓度、短时间、钙离子烫漂处理(0.06%氯化钙、pH 4.5,96 °C 下漂烫 10 s)的 T2 组;钠元素含量以复合液中钠离子较高浓度处理的 T1 组显著高于钠离子较低浓度处理的 T2 组和未经钠离子处理的 CK 样品含量( $P < 0.05$ ),2 种不同护绿途径处理从元素含量与残留整体来看,T1 处理较符合食品安全要求。

表 3 不同处理后冻藏 15 d 对小松菜钙、钠、锌元素、总叶绿素含量与叶柄质构硬度的影响

Table 3 Effect of different treatments on total chlorophyll content, petioles firmness, calcium, sodium, zinc ion residue of komatsuna after 15 days frozen storage

处理组样品 Treatment sample	钙元素含量 Calcium content/(μg·g <sup>-1</sup> )	钠元素含量 Sodium content/(μg·g <sup>-1</sup> )	锌元素含量 Zinc content/(μg·g <sup>-1</sup> )	总叶绿素含量 Total chlorophyll content/(mg·(100g) <sup>-1</sup> FW)	叶柄质构硬度 Petioles firmness/N
CK	1 869.94±187.74b	94.95±10.43c	4.64±1.03c	107.20±0.37c	0.46±0.03b
T1	2 391.56±271.01a	380.26±11.60a	6.60±0.47b	125.32±0.24a	0.23±0.02c
T2	2 368.13±264.08a	150.28±23.75b	127.15±15.70a	115.20±0.21b	0.56±0.03a

注:表中不同字母表示同一列不同处理间差异达显著水平( $P < 0.05$ )。

Note: Small letters show significant difference between values after storage under different treatments ( $P < 0.05$ ).

各处理对总叶绿素含量的影响为 T1 及 T2 处理组小松菜的总叶绿素含量均显著高于对照组样品( $P < 0.05$ ),其中采用小苏打碱复合液护绿处理的 T1 组总叶绿素含量显著高于采用锌离子复合液护绿处理的 T2 组( $P < 0.05$ )。

在叶柄硬度影响方面,钙离子较低浓度、较短时间烫漂的 T2 组(0.06%氯化钙,pH 4.5 条件下,96 °C 条件下漂烫 10 s)叶梗脆度显著高于对照组样品( $P < 0.05$ );而前期烫漂时间较长、温度较高的 T1 组(97 °C 条件下漂烫 72 s),虽然后期用钙离子较高浓度、较长时间、

常温浸泡处理(0.20%氯化钙溶液 25 °C 下浸泡 30 min),其样品叶梗脆度仍显著低于短时间普通烫漂(96 °C、30 s)的 CK 组( $P < 0.05$ ),说明烫漂后高浓度、长时间、常温钙离子的保脆效果仍无法抵消前期高温、长时间烫漂对质构的破坏作用,结合上述 2 组不同方式处理样品钙元素含量未达到显著性差异的结果( $P > 0.05$ ),表明钙离子保脆处理时高浓度、长时间、常温浸泡条件与低浓度、短时间、高温烫漂处理条件对钙离子渗透并在细胞间隙凝结的量<sup>[4]</sup>影响差异不大。

从表 3 分析综合来看,T2 组处理对小松菜质构保

脆效果较好,但其以锌离子为主剂的复合液烫漂后,元素残留较大,不符合食用安全要求<sup>[13]</sup>。而采用食品添加剂小苏打为主的复合液护绿 T1 处理,食用安全性和总叶绿素含量保存效果最好,但要保持产品质构与脆性,则应更多考虑避免长时间、高温烫漂因素的影响,而非仅从处理液中钙离子保脆因素筛选(处理浓度、时间、温度)的片面考虑。

### 3 结论

在样品元素测定的前处理消解方法选择上,与干法灰化法相比,采用硝酸-高氯酸复合体系湿法消解法处理样品,所测钙、钠、锌元素含量分别是前者的 2.86、1.92、1.37 倍;加标回收率也大幅高于干法灰化法处理样品,对降低所测元素损失率与结果可靠性较好。

在样品冻藏前护绿保鲜预处理手段方面,相比金属离子护绿途径的锌离子复合液处理方式(0.60%的氯化钠溶液 25℃浸泡 1 h 后,用 799.72 mg·L<sup>-1</sup>乙酸锌与 0.06%氯化钙复合液在 pH 4.5、96℃条件下漂烫 10 s),采用碱护绿途径的小苏打复合液处理方式(0.35%碳酸氢钠与 0.40%氯化钠复合液,在 97℃条件下漂烫 72 s 后,冷却沥干并用 0.20%氯化钙溶液 25℃下浸泡 30 min),对减少元素残留等食用安全性和总叶绿素保存效果较好,在食品添加剂小苏打复合液处理条件筛选中要协调好产品质构与脆性,则应更多考虑避免长时间、高温烫漂因素,而非片面考虑复合液中钙离子保脆处理因素(钙离子处理浓度、时间、温度)。

### 参考文献

- [1] 洪文龙,董慧. 浅谈 IQF 蔬菜的加工技术[J]. 食品工业科技,2008,29(10):179-180,183.
- [2] 武治昌,刘玉环,刘志芳,等. 影响速冻蔬菜品质的主要因素[J]. 食品与发酵工业,2006,32(8):97-100.
- [3] MARTINUS A J S, van BOEKE L. Kinetic modeling in food science; a case study on chlorophyll degradation in olives[J]. J Sci Food Agric,2000,80:3-9.
- [4] 戴桂芝. 果蔬食品脱绿失脆的原因及其控制方法[J]. 食品研究与开发,2004,25(5):87-89.
- [5] 焦凌梅,袁唯. 绿色蔬菜加工中护绿技术的研究及进展[J]. 保鲜与加工,2004,4(1):11-14.
- [6] 柯乐芹. 香椿护色工艺研究[J]. 食品科技,2007(7):107-109.
- [7] 张志良,瞿伟菁. 植物生理学实验指导[M]. 北京:高等教育出版社,2003.
- [8] 杨宗瑜,杨柳,谭帅霞,等. ICP-OES 法测定芳纶绝缘纸中的钙、铁、铝[J]. 绝缘材料,2014(6):87-90.
- [9] 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所. GB/T 5009.92-2003 食品中钙的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [10] 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所. GB/T 5009.91-2003 食品中钾、钠的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [11] 贵州省卫生防疫站,广西壮族自治区卫生防疫站. GB/T 5009.14-2003 食品中锌的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [12] 冷洪涛,高丽萍. 食品中钙元素的测定[J]. 北京联合大学学报(自然科学版),2010,24(3):19-22.
- [13] 中国预防医学科学院标准处. 食品卫生国家标准汇编(2)[S]. 北京:中国标准出版社,1997:144.

## Effect of Different Treatments on Quality Preservation of Frozen Komatsuna

ZHU Dongxing<sup>1</sup>, LIU Tianhe<sup>2</sup>, ZHONG Wei<sup>2</sup>, HAN Yaoping<sup>1</sup>, HUANG Youru<sup>1</sup>, CHEN Yiyong<sup>1</sup>

(1. Department of Biology and Food Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu 215500; 2. Titan Industrial (Changshu) Foods Co. Ltd., Changshu, Jiangsu 215537)

**Abstract:** The fresh komatsuna was used as raw material, the effect of compound sodium bicarbonate solution (alkali preserving green method) and compound zinc acetate solution (metal ion preserving green method) blanching treatments on the storage quality of post harvest komatsuna were studied, and the effect of different pretreatment methods on the detection accuracy of element content to komatsuna was discussed by determining of calcium, sodium, zinc content. The results showed that the alkali preserving green method and the metal ion preserving green method could significantly inhibit the loss of total chlorophyll content ( $P < 0.05$ ) and enhance the zinc, calcium, sodium element content of the samples to different extent, however there was the excessive zinc residue in the samples blanched by compound zinc acetate solution as metal ion preserving green method, on the whole, the alkali preserving green method was better than the metal ion preserving green method in preserving green and reducing excessive ion (such as zinc) residue of the test samples. There shall pay more attention to the blanching factor of avoiding high temperature and long minutes than to the factor of calcium treatment in order to protect brittleness.

**Keywords:** komatsuna; maintaining of green; quality preservation; ICP-OES