

无硫护色技术在蜜饯生产中的应用分析

陈瑞敏, 侯向昶 (广州质量监督检测研究院, 广东广州 511447)

摘要 [目的]分析蜜饯样本中二氧化硫残留情况,探讨无硫护色技术在蜜饯生产中的应用情况。[方法]随机抽取广东省市售的蜜饯样本205件,其中甘薯(地瓜)果脯36件,其他蜜饯169件,测量同一样本的二氧化硫残留量和乙二胺四乙酸二钠含量。将二氧化硫残留量大于0.03 g/kg的样本视为采用硫处理护色,将乙二胺四乙酸二钠实测值大于0.02 g/kg的样本视为采用乙二胺四乙酸二钠护色。[结果]205份蜜饯中,41.50%的样本采用硫处理护色,其中80.60%的地瓜果脯采用硫处理护色;33.10%的其他蜜饯采用硫处理护色。12.20%的样本采用乙二胺四乙酸二钠护色,其中55.50%的地瓜果脯采用乙二胺四乙酸二钠护色,3.00%的其他蜜饯也添加了乙二胺四乙酸二钠。[结论]在蜜饯实际生产中,传统护色工艺硫处理因为操作简单、效果显著仍有广泛的应用范围,无硫护色技术在蜜饯实际生产中的应用仍需深入研究和推广。

关键词 蜜饯;二氧化硫残留量;乙二胺四乙酸二钠;硫处理;无硫护色

中图分类号 TS255.41 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)11-0072-03

Application of Non-sulfur Color-Protection Technique in the Production of Preserved Fruits

CHEN Rui-min, HOU Xiang-chang (Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou, Guangdong 511447)

Abstract [Objective] To analyze the sulfur dioxide residue in preserved fruits, and to discuss the application of sulfur-free color preserving technology in candied fruit production. [Method] A total of 205 candied fruit samples were purchased from Guangdong Province, including 36 preserved sweet potatoes and 169 other preserves. Sulfur dioxide residue and ethylene ethylene-diamine-tetra-acetate content in the same sample were measured. Samples with a sulfur dioxide residue of greater than 0.03 g/kg were considered to be color-treated with sulfur, and those with an actual value of 0.02 g/kg or more of disodium ethylene-diamine-tetra-acetate were treated with disodium ethylene-diamine-tetra-acetate. [Result] Among the 205 candied fruits, 41.50% of the candied fruits were treated with sulfur, 80.60% of preserved sweet potatoes were treated with sulfur and 33.10% of the other candied fruits were treated with sulfur. 12.20% of the samples were treated with disodium edetate, 55.50% of them were protected with disodium edetate, and 3.00% of other preservatives were also added with disodium ethylene-diamine-tetra-acetate. [Conclusion] In the actual production of preserved fruits, the traditional color protection process of sulfur treatment because the operation is simple, significant effect is still a great range of applications. The application of sulfur-free color protection technology in the actual production of preserved fruit still needs further study and popularization.

Key words Preserved fruits; Sulfur dioxide residue; Disodium ethylene-diamine-tetra-acetate; Sulfur treatment; Non-sulfur color-protection

蜜饯是以果蔬等为主要原料,添加(或不添加)食品添加剂和其他辅料,经糖、蜂蜜或食盐腌制(或不腌制)等工艺制成的食品^[1]。在糖制前,以熏硫或者是以亚硫酸盐溶液浸泡的方式处理鲜果蔬是传统护色方法之一。但后期脱硫不彻底会导致成品中二氧化硫残留量超标,这对有哮喘病等呼吸道疾病的人有一定的刺激作用。随着消费者食品安全意识的提升和对健康的重视,降硫或者无硫是蜜饯生产的重点问题。

无硫护色技术一直是国内外研究的热门课题,蜜饯行业科研单位、生产企业及设备制造商先后开展了很多无硫护色技术的研究和实践工作。对果蔬无硫护色工艺的研究报道已涵盖苹果^[2]、梨^[3]、益智^[4]、李子^[5]、荔枝果^[6]、山药^[7]、甘薯(地瓜)^[8]等多个品种,然而蜜饯中二氧化硫残留问题并未得到有效解决。笔者对广东省市售205件蜜饯样本中二氧化硫残留量和乙二胺四乙酸二钠含量进行检测,探讨无硫护色技术在蜜饯实际生产中的应用情况。

1 材料与方

1.1 材料 在广东省的超市、商场、批发市场、小杂食店等场所随机购买蜜饯样本205件,其中地瓜果脯干36件,其他蜜饯169件。

1.2 方法 同时测定每件蜜饯样本中二氧化硫残留量和乙二胺四乙酸二钠含量。采用GB/T 5009.34—2003《食品中亚

硫酸盐的测定》中的方法测定蜜饯中二氧化硫残留量,方法检出限为1 mg/kg。采用SN/T 3855—2014《出口食品中乙二胺四乙酸二钠的测定》中的方法测定蜜饯中乙二胺四乙酸二钠含量,检出限为20 mg/kg。

1.3 评价依据 将检测值超过GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》规定的样本视为超标样本。二氧化硫、焦亚硫酸盐、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、低亚硫酸钠等作为漂白剂、防腐剂、抗氧化剂被允许使用在蜜饯凉果中,残留限量 ≤ 0.35 g/kg。乙二胺四乙酸二钠作为稳定剂、凝固剂、抗氧化剂、防腐剂被允许使用在凉果蜜饯中的果脯类(仅限地瓜干),残留限量 ≤ 0.25 g/kg。

考虑到蜜饯原料(新鲜水果/蔬菜)本身含有微量硫,用煤炭烘烤也会产生二氧化硫,将二氧化硫残留量检测值大于0.03 g/kg的样本视为采用硫处理,将乙二胺四乙酸二钠实测值大于0.02 g/kg的样本视为采用乙二胺四乙酸二钠护色。

1.4 统计学处理 对蜜饯样本数、二氧化硫残留量和乙二胺四乙酸二钠超标样本数和所占比率、二氧化硫残留量超过0.03 g/kg和乙二胺四乙酸二钠实测值大于0.02 g/kg的样本数和所占比率进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 蜜饯中二氧化硫残留量情况 由图1可知,供试的205件蜜饯样本中有102件检出二氧化硫残留,检出率为49.80%,平均值为0.13 g/kg,检测值范围为0~4.82 g/kg,其中13件超出国家标准规定,超标率为6.30%。地瓜果脯

中二氧化硫残留量检出率为 94.40%，平均值为 0.19 g/kg，检测值范围为 0~0.513 g/kg，其中 4 件超出国家标准规定，超标率为 11.10%。其他蜜饯中二氧化硫残留量检出率为 40.20%，平均值为 0.12 g/kg，检测值范围为 0~4.82 g/kg，其中 9 件超出国家标准要求，超标率为 5.30%。此次抽取的蜜饯样本二氧化硫残留问题较为严重，其中地瓜果脯二氧化硫残留量的平均值和超标率均高于其他蜜饯。

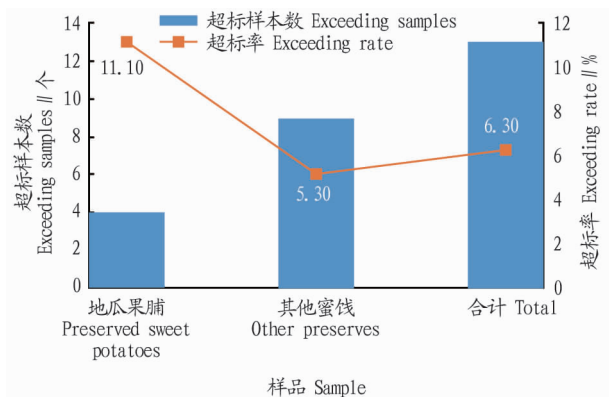


图1 蜜饯中二氧化硫超标情况

Fig. 1 Exceeded situation of sulfur dioxide residue in candied fruit

根据“1.3 评价依据”可得，此次采集的 205 件蜜饯样本中，有 85 件采用硫处理护色，占总样本量的 41.50%。29 件地瓜果脯采用硫处理护色，占地瓜果脯总样本量的 80.60%。56 件其他蜜饯采用硫处理护色，占其他蜜饯总样本量的 33.10%。采用硫处理护色的蜜饯样本情况见图 2。

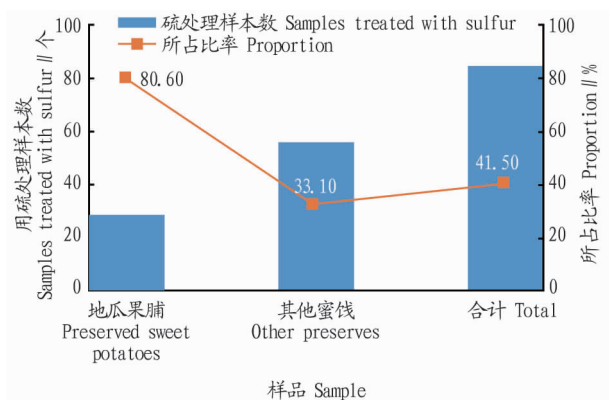


图2 采用硫处理护色的样本情况

Fig. 2 Color protection of samples treated by sulfur

2.2 蜜饯中乙二胺四乙酸二钠含量情况 由图 3 可知，市售 205 件蜜饯样本中，25 件检出乙二胺四乙酸二钠，检出率为 12.20%，平均值为 0.03 g/kg，检测值范围为 0~1.08 g/kg；其中 10 件超出国家标准规定，超标率为 4.90%。地瓜果脯中乙二胺四乙酸二钠检出率为 55.50%，平均值为 0.15 g/kg，检测值范围为 0~1.08 g/kg；其中 5 件超出国家标准要求，超标率为 13.90%。其他蜜饯中乙二胺四乙酸二钠检出率为 3.00%，平均值为 0.01 g/kg，检测值范围为 0~0.37 g/kg；其中 5 件超出范围使用乙二胺四乙酸二钠，超标率为 3.00%。

根据“1.3 评价依据”可得，此次抽取的 36 件地瓜果脯

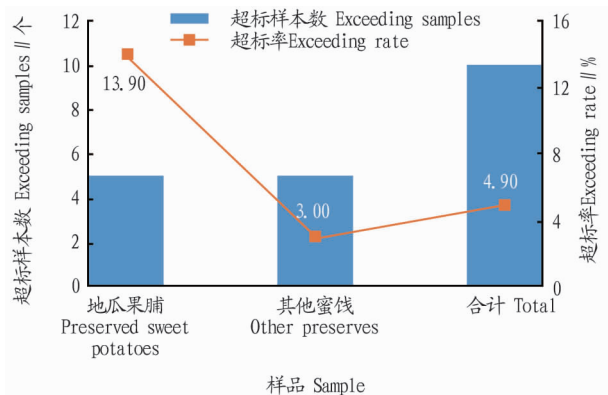


图3 蜜饯中乙二胺四乙酸二钠超标情况

Fig. 3 Exceeded situation of ethylenediaminetetraacetic acid disodium in preserves

中，55.50% 的样本使用乙二胺四乙酸二钠护色，有 3.00% 的其他蜜饯超范围使用乙二胺四乙酸二钠护色。采用乙二胺四乙酸二钠护色的样本情况见图 4。

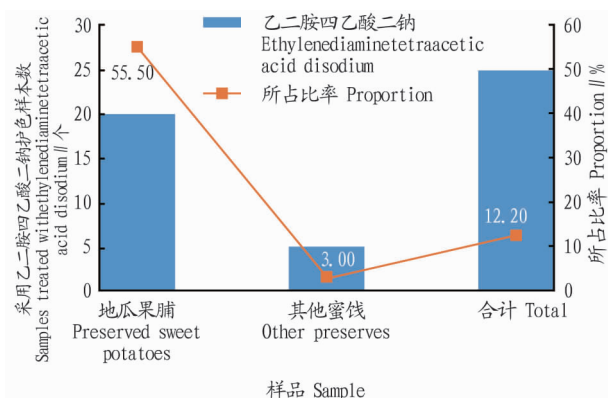


图4 采用乙二胺四乙酸二钠护色的样本情况

Fig. 4 Color protection of samples treated by ethylenediaminetetraacetic acid disodium

3 讨论

该研究得出，此次抽取的样本中有 41.50% 用硫处理护色，其中 80.60% 的地瓜果脯用硫处理护色，33.10% 的其他蜜饯用硫处理护色。说明实际生产中，依然有很多蜜饯生产企业用硫处理护色。

果蔬褐变从本质上可分为非酶促褐变和酶促褐变两大类，但以酶促褐变为主。非酶促褐变指美拉德反应、焦糖化作用等不需要经酶催化而产生的褐变。酶促褐变是果蔬组织中的邻苯二酚、绿原酸等酚类物质在酶的催化作用下被氧化成为醌类化合物，该化合物进一步聚合形成复杂聚合物黑色素，影响样本色泽^[9]。酶促褐变发生必须同时有酚类物质、多酚氧化酶和氧气 3 个条件。柠檬、柑橘、菠萝、葡萄柚、西瓜、番茄等，因缺少诱发褐变的酶，故不易发生酶促褐变^[8]；苹果、梨、番木瓜、葡萄、桃、荔枝、芒果等因为富含多酚氧化酶而容易发生褐变^[9]。完整的果蔬可以将多余的氧屏蔽在组织外，机体不会发生褐变。蜜饯生产加工过程中，去皮或者切片后果蔬组织中的酚类底物与酶接触，在有氧情况下发生酶促褐变。

抑制果蔬褐变大多是通过抑制多酚氧化酶的活性来实

现的。硫处理对抑制多酚氧化酶有显著效果,浓度合适的二氧化硫几乎可以抑制酶的活性。二氧化硫还可抑制还原糖与氨基酸发生美拉德反应而导致的非酶褐变。此外,二氧化硫或亚硫酸盐还有防腐作用。所以,一直以来硫处理都是蜜饯生产最经济有效的护色方法。

地瓜富含多酚氧化酶等酶类、鞣质-单宁、花青素以及钾、钙、镁等矿物质,当这些物质水解或者降解释放出金属离子后,就会导致脱色、褐变。加入螯合剂稳定其中的金属离子后,就可以使这些物质的性质稳定,也起到防止褐变的作用。乙二胺四乙酸二钠是性能优秀的螯合剂,它能在水相中强烈螯合金属离子。它有6个配位原子,当它的4个羧基上的自由电子对和氮原子上的电子与金属离子配位后,就可以形成非常稳定的络合物。

此次抽检的地瓜果脯中,有55.50%的样本使用乙二胺四乙酸二钠护色,有80.60%的样本使用硫处理护色。以此推论,地瓜果脯中硫处理护色技术的应用范围较无硫护色技术广。

文献报道的无硫护色剂基本上是从抑制多酚氧化酶的酶学特性,从酶促褐变的角度验证所筛选无硫护色剂的褐变抑制效果^[2-7,9]。多酚氧化酶活性适宜pH范围是5.0~7.0,有较强的耐热性,可被有机酸、硫化物、金属离子螯合剂、酚类底物类似物抑制。食品工业上几类替代亚硫酸盐的抗褐变剂有^[10]:①酸化剂,通过调节pH来抑制酶活性,常用柠檬酸、苹果酸等有机酸。鲜切果蔬和果蔬饮料生产中常用柠檬酸、苹果酸等有机酸处理,通过降低pH来控制褐变。②螯合剂,通过螯合酶中的金属离子抑制酶活性。常用的螯合剂是乙二胺四乙酸二钠、植酸、磷酸盐。③还原剂,通过还原作用将醌类物质还原为酚类物质,阻断醌类物质进一步聚合成黑色素。常用的还原剂有抗坏血酸及其衍生物。④含巯基(SH)的化合物,常见的有半胱氨酸、还原型谷胱甘肽。它们可以与醌类物质形成无色复合物,中断醌类物质进一步聚合成黑色素。④木瓜蛋白酶、菠萝蛋白酶、无花果蛋白酶等蛋白酶可导致酶促褐变中的一些酶失去活性,从而抑制酶促褐变,这3种蛋白酶都含巯基。⑤花青素、洋葱等植物提取液天然具有抑制褐变的功能。

单一护色剂由于自身局限性往往无法满足实际生产的需求,如仅通过柠檬酸调节pH小于3来抑制褐变,则需加入大量柠檬酸。实际蜜饯生产中,加入适量柠檬酸可使蜜饯酸味增强,改善蜜饯过甜的现状,有利于保持果蔬特有的风味。但过量使用柠檬酸后,果脯会出现“流汤”现象。如果加入柠檬酸的同时,添加适量的复合磷酸盐,磷酸盐与柠檬酸复合能稳定地封锁金属离子,不仅能缓解褐变,而且可以降低某些涩味,改善样本风味。复合护色剂在蜜饯加工中护色效果

较单一护色剂强,而且可以较好地满足实际生产需求。已有报道的无硫护色剂通常是不同类别的抗褐变剂组成复合护色剂,如益智护色采用还原型谷胱甘肽、柠檬酸、异抗坏血酸钠、乙二胺四乙酸二钠组成的复合护色剂^[4];欧李护色采用氯化钙、氯化钠、柠檬酸组成的复合护色剂^[5];山药护色采用柠檬酸、植酸、氯化钙组成的复合护色剂^[7];苹果护色采用柠檬酸、L-半胱氨酸、氯化钠组成的复合护色剂^[11]。

用硫处理护色已经有很长的应用历史了,而且二氧化硫毒性低,通过抽真空热烫和清洗等方法可以除去蜜饯中大部分的二氧化硫,所以在一般情况下不会对人体健康造成不良影响。同时硫处理操作简单、效果明显,所以在许多国家蜜饯生产中仍被普遍采用。

4 结论

对果蔬褐变这个复杂问题的研究已经进行了100多年,其中基于多酚氧化酶酶促褐变的研究已取得巨大成果,在此基础上开展的无硫护色技术研究和实践也取得了可喜的成绩。但由于果蔬品种繁多,果蔬褐变机理中仍有许多问题悬而未决。相比硫处理护色,无硫护色虽然可以达到微硫甚至无硫的效果,但是由于不同果蔬组织内多酚类物质、金属元素、酶等的种类和含量等诸多因素的差异,复合护色剂的组成和各成分所占的比例差异较大,在大规模生产中没有硫处理可操作性强。无硫护色技术在蜜饯实际生产中的应用仍需深入研究和推广,而硫处理这一传统护色工艺由于操作简单、效果显著,在蜜饯实际生产中仍有广泛的应用范围。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 蜜饯通则: GB/T 10782—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 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(1): 13-20.
- [3] SOLIVA-FORTUNY R C, ELEZ-MARTÍNEZ P, SEBASTIÁN-CALDERO M, et al. Kinetics of polyphenol oxidase activity inhibition and browning of avocado puree preserved by combined methods [J]. Journal of food engineering, 2002, 55(2): 131-137.
- [4] 洪雁, 李远志, 卢昌阜, 等. 益智果脯无硫加工工艺研究 [J]. 现代食品科技, 2012, 28(11): 1526-1529.
- [5] 周家华, 兰彦平, 姚砚武, 等. 欧李无硫低糖果脯的加工工艺研究 [J]. 食品科技, 2007(6): 151-153.
- [6] 吴振先, 苏美霞, 陈维信, 等. 贮藏荔枝果皮多酚氧化酶及过氧化物酶与褐变的研究 [J]. 华南农业大学学报, 1998, 19(1): 12-15.
- [7] 赵喜亭, 王会珍, 李明军, 等. 无硫护色剂对鲜切铁棍山药片酶促褐变的影响及其PPO特性研究 [J]. 食品工业科技, 2008, 29(2): 125-128.
- [8] 翁仁发, 杨卓亚, 施能浦, 等. 地瓜干加工创新工艺研究 [J]. 亚热带农业研究, 2005, 1(2): 55-60.
- [9] 沈金玉, 黄家音, 李晓莉. 果疏酶促褐变机理及其抑制方法研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2005, 26(6): 150-155.
- [10] 洪雁, 李远志, 卢昌阜, 等. 无硫护色技术在蜜饯加工中的应用研究进展 [C]//广东省食品学会第六次会员大会暨学术研讨会论文集. 广州: 广东省食品学会, 2012: 153-155.
- [11] 刘树兴, 王乐. 苹果多酚氧化酶特性及无硫护色脱水研究 [J]. 食品工业科技, 2011, 32(3): 334-336.