

酶法真空间歇处理脱除脐橙果皮和囊衣的条件优化

李 杰^{1,2}, 吴厚玖^{1,2}, 马亚琴¹, 黄学根¹, 孙志高^{1,2}, 胡中海^{1,2}, 王 华^{1,2,*}

(1. 中国农业科学院柑桔研究所, 重庆 400712; 2. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

摘 要: 为降低柑橘汁胞生产中通常采用的热烫去皮酸碱脱囊衣工艺造成的环境污染和水资源浪费, 选用植物酶制剂结合真空间歇处理作为一种替代方法。根据所选酶的特性选择pH 3.5、处理温度40℃的条件下, 研究酶添加量、真空度、间歇方式和浸泡时间等因素对去皮效果的影响。在单因素试验的基础上确定各因素的最佳水平, 并采用 $L_9(3^4)$ 正交试验优化了各工艺参数。结果表明: 在酶制剂添加量2%、真空度10 psi、间歇减压方式(2+2+2+2) min的条件下处理50 min后, 得到脐橙全果皮去除完全、囊衣脱除干净的样品。

关键词: 酶法; 真空处理; 脐橙; 去皮

Optimization of Enzymatic Peeling of Navel Orange under Intermittent Vacuum Conditions

LI Jie^{1,2}, WU Hou-jiu^{1,2}, MA Ya-qin¹, HUANG Xue-gen¹, SUN Zhi-gao^{1,2}, HU Zhong-hai^{1,2}, WANG Hua^{1,2,*}

(1. Citrus Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Chongqing 400712, China;

2. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: An alternative method was developed by hydrolytic treatment with Viscozyme L under intermittent vacuum conditions to minimize environmental pollution and water resource waste in the production of orange juice vesicles by the traditional process of blanching and acid-alkali treatment. The enzyme preparation was used according to the manufacture's instruction under the conditions of pH 3.5 and 40℃. The effects of other hydrolytic conditions such as enzyme dosage, vacuum degree, intermittent modes and soaking time on Navel orange peeling were investigated. An $L_9(3^4)$ orthogonal array design was used to optimize the four parameters. After treatment for 50 min with an enzyme dosage of 2% at a vacuum degree of 10 psi under an intermittent mode of (2 + 2 + 2 + 2) min, oranges were completely peeled.

Key words: enzymatic method; vacuum treatment; Navel orange; peeling

中图分类号: TS255.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)02-0018-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201402004

我国柑橘种类繁多, 其中甜橙占有相当大的比例, 主要分布于我国的四川、广东、广西、福建、台湾、江西、湖南等13个省市。甜橙及其制品颇益于人体健康, 其能量密度低, 且富含黄酮、多酚、VC、叶酸、膳食纤维、矿物质等多种营养物质, 深受广大消费者的欢迎^[1]。紧皮柑橘的果皮与囊瓣连接紧密, 不易剥皮, 给食用带来了诸多不便。随着人们生活节奏加快, 消费习惯的改变, 一种新兴产品——即时可用(ready-to-use, RTU)或称最少加工产品应运而生, RTU即新鲜水果和蔬菜经过清洗切分后可以直接拿来食用或包装后低温贮藏以延长货架期^[2]。考虑将该技术应用到柑橘上, 首先需要解决的是去皮问题。此外, 在果汁饮料工业的不断发展和消费需求多样化的推动下, 近年来市场上出现了一种深受消费者青睐的果粒饮料^[3], 即在果汁饮料中加入柑橘汁胞

或其他水果的果肉粒, 经混合调配制得的饮品, 其口感、风味均较佳。也有将橙汁胞加入食物中用以改善其口感和质地^[4]。要获取柑橘汁胞关键环节就是去皮脱囊衣。

目前果汁生产企业在生产汁胞过程中多采用传统的热烫去皮、酸碱脱囊衣工艺。该方法不仅会造成环境污染, 而且需要消耗大量的水, 同时热烫去皮环节会对汁胞的理化特性产生不良的影响, 因此需寻找替代方法。目前已有不少研究文献报道了柑橘酶法全果皮^[4-7]和酶法脱囊衣^[8-11]以及酶法不同处理方式对柑橘去皮效果的影响^[12-16]。基于已有的研究结果, 本实验拟采用酶法与间歇真空方式结合的方法使柑橘去皮和脱囊衣实现一体化, 以期在去除果皮的同时囊衣亦除去, 这样不仅可以解决RTU产品生产中的去皮问题, 又可解决汁胞生产中的脱囊衣问题。与此同时还可减轻污染、节约资源^[16]、减少营养损失。

收稿日期: 2013-06-17

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD31B00); 国家现代农业(柑橘)产业技术体系建设专项(CARS-27-05C)

作者简介: 李杰(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品化学与营养。E-mail: dlxiaojie@163.com

*通信作者: 王华(1963—), 男, 研究员, 学士, 研究方向为柑橘深加工及贮藏。E-mail: wanghua40@126.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

脐橙 重庆市歇马市场；复合植物酶 诺维信（中国投资）有限公司；柠檬酸、磷酸氢二钠（均为分析纯） 成都市科龙化工试剂厂。

1.2 仪器与设备

ACS-6B-JS电子计数秤 深圳市爱华衡器有限公司；电子天平 赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；FE20实验室pH计 梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；恒温水箱 上海双舜实业发展有限公司；MR3001磁力搅拌器 德国Heidolph公司；PC-3型塑料真空干燥器 上海越磁电子科技有限公司；2XZ-4型真空泵 上海万经泵业制造有限公司；TU-1901双光束紫外-可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 方法

1.3.1 工艺流程

选果→磨皮→真空间歇处理→酶液浸泡→流水冲洗

1.3.2 具体操作

1.3.2.1 选果

随机或是选取大小、质量在一定范围内的果实，每6个果为1组，进行单因素试验。

1.3.2.2 磨皮

利用专用擦板将果实表皮的油胞层除去。

1.3.2.3 真空间歇处理

配制pH 3.5的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲液^[17]，用缓冲溶液制备不同质量分数的酶液，将磨皮果置于盛有酶液的真空干燥器中，利用真空泵进行真空处理，之后取出备用。

1.3.2.4 酶液浸泡

将间歇真空处理后的样品于酶液中40℃水浴，每隔5 min搅拌1次。

1.3.2.5 流水冲洗

将处理过后的样品置于流水下进行冲洗5~10 min。

1.3.3 去皮、脱囊衣效果的评价标准

为准确客观的评价酶法去皮、脱囊衣的效果，选用了2个评价指标：果皮酶液吸收量^[2,12]和果皮感官评价。

1.3.3.1 果皮酶液吸收量

果皮酶液吸收量（potential enzymatic saturation of albedo, PESA），是指一定条件下样品在酶液中浸泡后果皮吸收酶液的最大量，PESA作为衡量果皮吸收酶液量的一个指标，一定程度上可以反应去皮、脱囊衣的效果^[2,12]，其计算方法见下式：

$$PESA/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

式中： m_1 为浸泡酶液前磨皮果的质量/g； m_2 为浸泡酶液后样品的质量/g。

1.3.3.2 果皮感官评价

果皮感官评价通过感官分值评价打分获得，满分5分，最低分0分。评分标准见表1。

表1 感官评价标准

Table 1 Criteria for sensory evaluation of Navel orange peeling

评分标准	分值
果皮去除完全，橘络脱除干净，囊衣去除完全且表层汁胞无损伤	4~5
果皮去除程度达1/2以上，去皮部分橘络脱除干净，囊衣去除且汁胞无明显损伤	3~4
果皮去除程度达1/3以上，去皮部分橘络和囊衣基本除去	2~3
果皮去除程度在1/3以下，去皮部分橘络和囊衣去除不明显	1~2
极少部分果皮去除、基本无变化，或处理过度致果肉损伤	0~1

1.3.4 试验设计

1.3.4.1 单因素试验

同等真空作用条件，低真空度下真空间歇处理相比连续真空处理去皮效果好，真空度达到9.7 psi以上后，酶液在果皮内部的分布情况与真空作用方式无关^[12]，故本实验选用真空间歇处理的方式。根据所选酶制剂的最适温度和pH值，将温度设定为40℃、pH 3.5、料液比1:2（g/mL）。经过前期预实验后选取对试验效果影响较大的4个因素进行单因素试验：酶液添加量（0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%）、真空度（7、8、9、10、11 psi）、真空间歇方式（2+2+2、2+2+2+2、3+3、3+3+3、3+3+3+3 min）和浸泡时间（20、30、40、50、60 min）。固定其中3个单因素水平，如固定参数分别为酶添加量2%、真空压力10 psi、浸泡时间40 min、真空间歇方式（2+2+2）min（即3次2 min），完成4个单因素试验。

1.3.4.2 正交试验

在单因素试验的基础上，选择了上述4个因素的3个水平进行 $L_9(3^4)$ 正交试验，见表2。

表2 正交试验因素水平表

Table 2 Factors and levels for orthogonal array design

水平	A酶添加量/%	B真空度/psi	C间歇方式/min	D浸泡时间/min
1	1.5	9	2+2+2	40
2	2.0	10	2+2+2+2	50
3	2.5	11	3+3+3	60

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 酶添加量对去皮效果的影响

从图1可以看出，随着酶添加量的增加，果皮去除效果的感官评分和PESA值即果皮对酶液的吸收量均大幅上升，表明酶的去皮效果显著改善，在酶添加量为1.5%时PESA和评分均出现下降现象，这可能与果实的个体差异如果皮厚度和成熟度有关，Kuntz^[18]、Toker^[19]等也在其相关研究中提

到果实成熟度和果皮厚度会影响PESA值,从而影响感官评分。另外,PESA值与感官评分随酶添加量变化趋势基本一致,说明PESA值在一定程度上可以反映去皮效果。观察发现随着酶添加量的增加,去皮效果总体呈增加趋势。

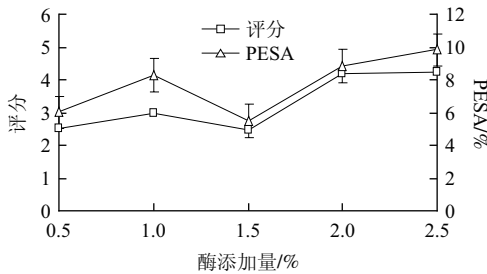


图1 酶添加量对去皮效果的影响
Fig.1 Effect of enzyme concentration on peeling efficiency

2.1.2 真空度对去皮效果的影响

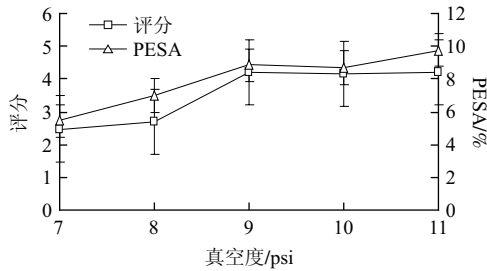


图2 真空度对去皮效果的影响
Fig.2 Effect of vacuum degree on peeling efficiency

由图2可知,PESA值与感官评分随真空压力变化趋势基本一致,去皮程度随着真空度的提高呈增加趋势,当真空度达到11 psi时,去皮率可达到100%,但是负压过大造成去皮后的果实汁胞质地变软,并且外层汁胞有受损现象,影响其感官品质,因此选择10 psi为适宜真空度。另外,真空度对去皮效果的影响与柑橘种类也有关,Pretel等^[12]对‘Thomson’和‘Mollar’两个种类的果实在酶法去皮实验中的最适真空度进行了研究,其中‘Thomson’的最适真空度为11.6 psi,‘Mollar’的最适真空度为7.7 psi。这很可能是不同柑橘果皮厚度差异所引起的。

2.1.3 真空间歇方式对去皮效果的影响

由图3可知,PESA值与感官评分在不同间歇时间时变化趋势一致,相同真空作用时间下,间歇方式比连续真空方式去皮效果更显著。相同时间间隔的情况下,间歇次数越多,去皮效果越好,4次2 min间歇(2+2+2+2) min比3次2 min间歇(2+2+2) min效果好,3 min间歇随着次数的增加其去皮效果也呈递增趋势;同时可以发现,3次2 min间歇(2+2+2) min与2次3 min间歇(3+3) min相比,虽然真空保持时间均为6 min,但前者去皮效果要优于后者,结合图3的整个趋势,可以发现真空间歇次数越多,去皮效果相对较佳;但在(3+3+3+3) min条件下真空浸泡时间过长,虽果实去皮完全囊衣

脱除干净,但汁胞质地受到一定影响,且有明显汁胞受损现象出现,故选择4次2 min间歇(2+2+2+2) min为好。

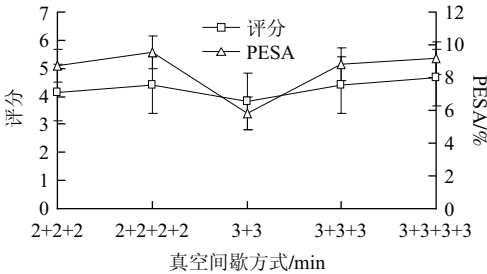


图3 真空间歇方式对去皮效果的影响
Fig.3 Effect of vacuum intermittent treatment on peeling efficiency

2.1.4 浸泡时间对去皮效果的影响

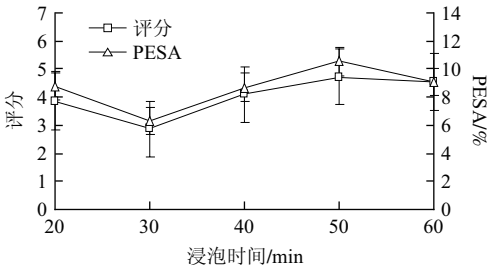


图4 浸泡时间对去皮效果的影响
Fig.4 Effect of soaking time on peeling efficiency

由图4可知,PESA值与感官评分随时间变化趋势一致,浸泡时间延长利于果实去皮,在30 min时出现下降可能与果实的个体差异如果皮厚度和成熟度有关^[18-19];在浸泡时间达到60 min时,酶液浸透果皮完全,在酶液的作用下,果皮中的果胶、纤维素等物质分解造成果皮变软,取果过程中致使果皮酶液吸收量造成一定损失,所以PESA值有所下降;另外浸泡时间过长导致去皮后汁胞质地变软,影响其感官评分,同时浸泡时间太长也降低了去皮效率。

2.2 正交试验优化

表3 正交试验设计及结果

Table 3 Orthogonal array design matrix and corresponding results					
试验号	A	B	C	D	PESA/%
1	1	1	1	1	5.26
2	1	2	2	2	9.59
3	1	3	3	3	10.96
4	2	1	2	3	10.09
5	2	2	3	1	9.94
6	2	3	1	2	8.49
7	3	1	3	2	9.51
8	3	2	1	3	11.17
9	3	3	2	1	11.00
k ₁	8.60	8.29	8.31	8.73	
k ₂	9.51	10.23	10.23	9.20	
k ₃	10.56	10.15	10.14	10.74	
极差	1.96	1.94	1.92	2.01	
主次因素	D>A>B>C				
优化方案	A ₃ B ₂ C ₂ D ₃				

利用SPSS软件Duncan分析法对表3中4个因素在正交试验中选取的3个水平进行方差分析,可得出各因素水平间的差异显著性如表4所示。

表4 显著性分析
Table 4 Significance analysis

因素	均值	因素	均值
A_3	9.83 ^a	B_3	10.87 ^a
A_2	8.85 ^a	B_2	10.30 ^a
A_1	5.44 ^b	B_1	8.40 ^a
C_2	10.87 ^a	D_2	11.64 ^a
C_3	10.30 ^a	D_3	8.56 ^{ab}
C_1	8.40 ^a	D_1	8.29 ^b

注:同因素肩标不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

A_3 与 A_1 差异显著,说明随着酶添加量的增加,去皮效果增强,但由于酶制剂成本的限制,一般不宜采用过高浓度的酶液, A_3 和 A_2 差异不显著,故可选用 A_2 替代 A_3 ;真空压力的3个水平之间虽然差异性不显著,但是结合真空的辅助作用确实有利于酶液进入果皮内部以降解果胶等物质,加快去皮速度,由于真空度过高会对汁胞的质地产生一定的不良影响,而真空度过低则需要延长浸泡时间,故选择 B_2 更合适;真空间歇时间的3个水平之间差异也不显著,但是真空间歇方式要比连续真空作用效果好,间歇次数过多也会使外层汁胞变软影响其感官品质; D_2 与 D_1 呈显著性差异,浸泡时间越长有利于酶液更彻底的作用于果皮和囊衣,但时间过长不仅对汁胞质地有影响,在囊衣除去后还会损伤外层汁胞,不仅影响汁胞品质而且降低汁胞得率。

由正交试验结果得知,各因素的主次顺序为 $D > A > B > C$,优化方案为 $A_3B_2C_2D_3$ 。由于各因素间的极差相差不太明显,结合上述方差分析,为使方案既节省成本又保证去皮、脱囊衣效果,将最佳方案调整为 $A_2B_2C_2D_2$,即酶添加量2%、真空压力10 psi、间歇方式(2+2+2+2) min、浸泡时间50 min。

2.3 验证实验

验证上述分析得出的最佳方案,配制酶液添加量2%、在真空压力10 psi条件下进行4次2 min间歇处理,时间达到50 min后PESA值均在11%以上,可以得到果皮去除完全、囊衣脱除干净且无汁胞受损现象的样品。

2.4 酶活力变化

以酶液吸光度的损失率来反映酶活力的变化,取适量最佳方案处理后的酶液,采用3,5-二硝基水杨酸比色法^[20]在540 nm波长处测量其吸光度,与原酶液比较,其吸光度损失率为8.55%,因此可考虑将酶液重复利用以降低成本^[21-22]。

3 讨论与结论

大量实验研究表明,酶法处理后样品的营养成分损失较少^[6,8,23-25]。单杨等^[5]利用酶法结合真空处理的方法去除脐橙果皮获得了未脱除囊衣的全果去皮产品,可以作为RTU产品,若用于生产汁胞还需将外层囊衣去除。蓝航莲等^[17]在利用注水法去除柑橘果皮后采用酶法去除囊衣获得了去皮柑橘全果,虽然酶法本身对果实的营养特性影响较小,但该方法在注水前需经过热烫处理,难免对果实的营养品质产生一定影响。与上述方法相比较,本实验所研究的酶法结合真空间歇处理的方法可以有效地同时去除果皮和囊衣,且操作过程简便易行;基于早期真空去除柑橘果皮的研究^[2,12],采用间歇真空方式来替代连续真空处理方式,更利于酶液进入果皮组织内部发挥作用。结果表明,在pH 3.5、料液比1:2(g/mL)、温度40℃条件下,配制2%的酶液,真空度10 psi条件下4次2 min间歇处理,浸泡时间50 min后可得到去皮完全、囊衣脱除干净且表层汁胞无破损的样品;通过测定酶液的吸光度损失率,发现酶活力损失较小,故为了降低成本,可考虑将酶液回收重复利用,而对于如何保证酶液的重复利用不会影响处理效果以及酶液可重复利用的次数,还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] CODONER-FRANCH P C P, VALLS-BELLES V. Citrus as function foods[J]. Current Topics in Nutraceutical Research, 2010, 8(4): 173-184.
- [2] SANCHEZ-BEL P, EGEA I, SERRANO M, et al. Obtaining and storage of ready-to-use segments from traditional orange obtained by enzymatic peeling[J]. Food Science and Technology International, 2012, 18(1): 63-72.
- [3] 金合春. 粒粒橙汁的研制及生产工艺[J]. 食品工业科技, 1991, 12(1): 24-26.
- [4] JAVAD K, JAFAR M, GHOLAM H M. Effect of some parameters of air-jet on pneumatic extraction of citrus juice and juice sacs[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 88(3): 388-398.
- [5] 单杨, 李高阳, 张菊华, 等. 柑橘酶法全果去皮技术研究[J]. 中国食品学报, 2009, 9(1): 107-111.
- [6] 秦艳, 冯卫华, 白卫东, 等. 脐橙酶法去皮技术研究[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2011, 24(4): 50-53.
- [7] KASHYAP D R, VOHRA P K, CHOPRA S, et al. Applications of pectinases in the commercial sector: a review[J]. Bioresource Technology, 2001, 77(3): 215-227.
- [8] 单杨, 李高阳, 张菊华, 等. 柑橘生物酶法脱囊衣技术研究[J]. 食品科学, 2009, 30(3): 141-144.
- [9] 王业福, 蒋路翔. 柑桔酶法脱囊衣工艺研究[J]. 中国南方果树, 40(4): 61-63.
- [10] 夏其乐, 张俊, 邢建荣, 等. 橘瓣酶解脱囊衣工艺及其罐头品质的研究[J]. 中国食品学报, 2010, 10(1): 79-84.
- [11] 王士刚, 潘思铁. 柑桔罐藏酶法去囊衣试验研究[J]. 食品科学, 1992, 13(5): 16-21.
- [12] PRETEL M T, BOTELLA M A, AMOROS A, et al. Optimization of vacuum infusion and incubation time for enzymatic peeling

- of 'Thomson' and 'Mollar' oranges[J]. LWT - Food Science and Technology, 2007, 40: 12-20.
- [13] ELLIOTT R S, TINIBEL J C. Enzyme infusion process for preparing whole peeled citrus fruit: United States, 5989615[P]. 1999-11-23.
- [14] PRETEL M T, FERNANDEZ P S, MARTINEZ A, et al. Modelling design of cuts for enzymatic peeling of mandarin and optimization of different parameters of the process[J]. Z Lebensm Unters Forsch A, 1998, 207: 322-327.
- [15] PRETEL M T, LOZANO P, RIQUELME F, et al. Pectic enzymes in fresh fruit processing: optimization of enzymic peeling of oranges[J]. Process Biochemistry, 1997, 32(1): 43-49.
- [16] PRETEL M T, FERNANDEZ P S, MARTINEZ A, et al. The effect of modified atmosphere packaging on "ready-to-eat" orange[J]. LWT - Food Science and Technology, 1998, 31(4): 322-328.
- [17] 蓝航莲, 吴厚玖, 孙志高. 甜橙全果去皮技术的研究[J]. 食品工业科技, 2003, 24(5): 54-55.
- [18] KUNTZ L A. Investigating infusion[J]. Food Product Design, 1995, 12: 49-62.
- [19] TOKER I, BAYINDIRLI A. Enzymatic peeling of apricots, nectarines and peaches[J]. LWT - Food Science and Technology, 2003, 36(2): 215-221.
- [20] 赵凯, 许鹏举, 谷广烨. 3,5-二硝基水杨酸比色法测定还原糖含量的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 534-536.
- [21] PAGÁN A, CONDE J, IBARZ A, et al. Orange peel degradation and enzyme recovery in the enzymatic peeling process[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2006, 41: 113-120.
- [22] SHEU M J, WILEY R C, SCHLIMME D V. Solute and enzyme recoveries in apple juice using ultrafiltration[J]. Journal of Food Science, 1987, 52: 732-736.
- [23] 袁洪燕, 单杨, 李高阳. 黄桃酶法去皮的技术研究[J]. 中国食品学报, 2010, 10(1): 151-155.
- [24] ANNE P, JAN A N, ELIZABETH A B. Flavor and other quality factors of enzyme-peeled oranges treated with citric acid[J]. HortScience, 2007, 42(7): 1644-1650.
- [25] ADAMS B, KIRK W. Process for enzyme peeling of fresh citrus fruit: US, 5,000,967[P]. 1991-03-19.