

低质量浓度臭氧水对小白菜营养成分的影响*

吴继国^{1,2}, 栾天罡², 陈玉成³, 蓝崇钰², 林里²

(1. 南方医科大学公共卫生与热带医学学院环境卫生学系, 广东 广州 510515;

2. 中山大学生命科学学院/生物防治国家重点实验室, 广东 广州 510275;

3. 香港理工大学应用生物与化学系, 香港 红磡)

摘要: 臭氧在食品保鲜和消毒杀菌上的应用越来越广, 但有关臭氧处理对食品营养成分影响的研究极少。研究了小白菜 (*Brassica chinensis*) 经低质量浓度臭氧水处理后几种营养成分的变化情况。结果表明: 1.4 mg/L 的臭氧水处理小白菜 30 min, 67% (w) 的脱氢维生素 C 被破坏, 而总维生素 C 也损失近 30% (w); 其它营养成分如可溶性糖、可溶性蛋白和叶绿素则无显著性变化。研究结果说明应用臭氧水处理小白菜等叶类蔬菜时, 需要考虑臭氧对蔬菜中维生素 C 等还原性成份的破坏作用。

关键词: 臭氧处理; 蔬菜; 维生素 C; 营养成分

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 06-0048-04

臭氧作为洁净的食品卫生消毒剂在食品行业得到越来越广泛的应用, 具有广谱高效, 且不会形成二次污染等优点。美国食品药品监督管理局专家委员会评价臭氧用于食品行业是安全的, 美国农业部批准了臭氧作为消毒杀菌剂在食品处理与加工方面的应用^[1]。臭氧在食品行业的应用包括: 食品表面消毒、食品加工设备消毒、除臭、食品废水再利用及降低食品废水 COD 值和 BOD 值^[2]。臭氧还能够有效清除果蔬表面污染物如农药残留等^[3-4]。另外臭氧处理可以明显改善食品质量, 如减少食品表面细菌数量, 延长储存期与货架期等^[5-6]。

以往的工作主要集中在臭氧控制食品表面真菌、细菌等微生物生长方面, 有关臭氧处理对食品营养成分影响的研究极少, 结果也不一致。Zhang 等^[5]用较低质量浓度臭氧水 (0.18 mg/L) 处理新切割的芹菜, 可以显著减少细菌数量, 但维生素和总糖的含量却没有显著变化。Pérez 等^[7]用 0.35 mg/L 的臭氧气体在 2 °C 储存条件下处理草莓 3 d, 结果发现维生素 C 含量明显增加, 是处理前的 3 倍, 而与草莓风味相关的挥发性芳香物质则减少了 40%。为探索低浓度臭氧水处理对叶菜类蔬菜营养成分的影响, 本文以小白菜 (*Brassica chinensis*) 为例, 研究了低浓度臭氧水处理, 蔬菜中维生素 C 总量、还原型维生素 C、可溶性糖, 可溶性蛋白和叶绿素等成分的变化规律。

1 材料与方法

1.1 试剂

二硫苏糖醇 (DL-Dithiothreitol, DTT) (Mbcchem 公司, 纯度 > 99.0%)、抗坏血酸 (ascorbic acid, 维生素 C) (Supelco 公司, CAS# 50-81-7, 纯度 99.9%)、分析纯试剂包括叔丁基对苯二酚 (tertiary butylhydroquinone, TBHQ) (Sigma-Aldrich, Germany)、KH₂PO₄、H₃PO₄、草酸、丙酮、乙醇、葡萄糖、蒽酮、浓硫酸 (广州化学试剂厂)。草酸萃取液用超纯水 (Mili-Q) 配置, 1 000 mg/L 的维生素 C 标准溶液用草酸萃取液配置, 盛于棕色容量瓶中, 现配现用。

1.2 臭氧水处理过程

将 990-B 型臭氧发生器生产的臭氧气体充入盛有去离子水的柱状玻璃容器中, 气体流速为 90 mL/s。溶解臭氧质量浓度采用靛青比色法测定^[8]为 1.4 mg/L。为研究臭氧水对蔬菜农药残留的清除效果, 小白菜经臭氧水处理不同时间 (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 min) 后, 取出小白菜样品, 在室温下凉干表面水分备用。每处理重复 3 次。

1.3 维生素 C 的测定

1.3.1 样品前处理 维生素 C 的测定采用 Hernaández 等的方法^[9], 并作适当改进。其简要步骤如下: ① 将适量小白菜样品剪碎, 置于研钵内, 加入液氮, 立即研磨成粉末状; ② 准确称取已研

* 收稿日期: 2008-03-01

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (07300488)

作者简介: 吴继国 (1975 年生), 男, 博士; 通讯联系人: 林里; E-mail: linl@mail.sysu.edu.cn

碎的小白菜样品 0.5 g 于 10 mL 塑料离心管内，加入 3 mL 预冷藏的 $w = 0.1\%$ 草酸萃取液（含 2 mmol/L TBHQ 抗氧化剂），涡旋混合 1 min 后，用冷冻高速离心机（Beckman GS-15R，美国）8 000 r/min 离心 20 min；③ 重复第②步，合并上清液，用 0.45 μm 尼龙膜滤器过滤，滤液稀释 2 倍后，用 HPLC 分析测定。

1.3.2 脱氢维生素 C 的还原 为测定维生素 C 总量，在样品提取液中加入最终浓度为 20 mmol/L DTT，混匀后，在 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下避光反应 20 min，使脱氢维生素 C 完全转变为维生素 C^[9]。通过 HPLC 测定样品总维生素 C 质量分数。

1.3.3 仪器条件 配备 508 自动进样系统和 C18 反相色谱柱（15 cm \times 4.6 mm，粒径 5 μm ）（Discovery 公司）的高效液相色谱仪（Beckman 公司）用于分析维生素 C 质量分数，以 KH_2PO_4 缓冲液（5 g KH_2PO_4 和 0.25 mL 磷酸配成 1 L 溶液）为流动相，流速 0.8 mL/min，20 μL 进样环进样 20 μL ，245 nm 波长处用 UV 检测器检测。

1.4 叶绿素和可溶性糖的测定

小白菜中叶绿素的测定采用丙酮乙醇混合提取法，可溶性糖采用蒽酮硫酸法测定^[10]。

1.5 可溶性蛋白的测定

可溶性蛋白用考马斯亮兰试剂盒测定^[10]。

1.6 数据处理

用 T 检验分析处理组间的差异显著性（ $P < 0.05$ ）。

2 结果与讨论

2.1 臭氧水处理对小白菜维生素 C 质量分数的影响

图 1 表示经 1.4 mg/L 臭氧水处理后，小白菜中不同形态维生素 C 质量分数的变化情况。臭氧水处理 30 min 后，小白菜中维生素 C 总量减少约 30% (w)，而还原态维生素 C 则减少 67% (w)，且 35% (w) 的减少量是在前 5 min 完成的，之后则减少量不大。

自然界中具有生理活性的维生素 C 具有还原型和脱氢型两种形式。还原型抗维生素 C 可以可逆性地氧化成脱氢型维生素 C（dehydroascorbic acid），后者可进一步氧化生成二酮古洛糖酸（diketogulonic acid）而失去生物活性^[9]。

维生素 C 是水果蔬菜的一种重要营养素，其质量分数高低是衡量果蔬质量好坏的重要指标之一。有不少研究者发现臭氧处理对果蔬维生素 C 总量基本上没有破坏作用^[5,7,11-13]，而对类胡萝卜素则有明显破坏^[12-13]，但这些研究没有考虑不同

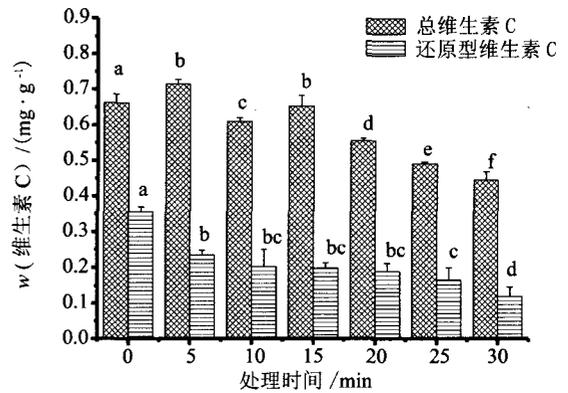


图 1 臭氧水（1.4 mg/L）处理小白菜不同时间对不同形态维生素 C 质量分数的影响（ $n = 3$ ）

Fig. 1 Time effect of ozonated water (1.4 mg/L) on vitamin C in pakchoi ($n = 3$)

形态维生素 C 各自的变化。本研究发现小白菜经 1.4 mg/L 的臭氧水处理 30 min 后，维生素 C 总量减少近 30% (w)，而还原性维生素 C 减少 67% (w)。这可能的原因是小白菜叶子很薄，表面的保护层被臭氧或羟基自由基破坏后，部分氧化剂进入叶子内部，使还原性成份被氧化；而维生素 C 本身水溶性很大，保护层被破坏后，维生素 C 可从小白菜叶内溶入水相中而造成部分损失。而表面具有较好保护层的水果蔬菜如青椒、玉米等经臭氧处理后维生素 C 总量基本保持不变^[11,14]。在本研究中，应用较低质量浓度的臭氧水处理小白菜已经使维生素 C 受到部分破坏。由于高质量浓度臭氧水中，氧化剂的质量浓度会更高，氧化能力更强，当使用更高质量浓度的臭氧水时，对维生素 C 的破坏作用可能会更强。

2.2 臭氧水处理对小白菜叶绿素质量分数的影响

小白菜经 1.4 mg/L 的臭氧水处理不同时间后，叶绿素 a、叶绿素 b 和总叶绿素的质量分数无显著差异（图 2）。

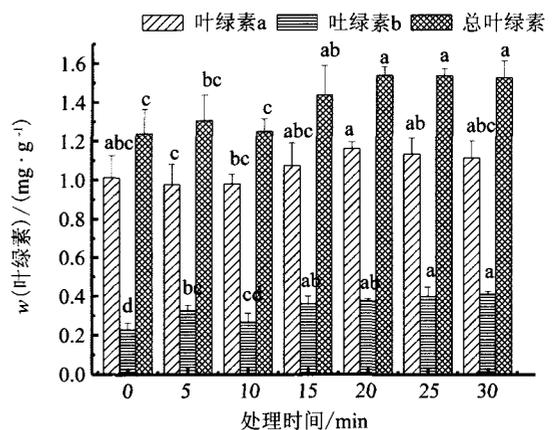


图 2 臭氧水（1.4 mg/L）处理对小白菜叶绿素质量分数的影响（ $n = 3$ ）

Fig. 2 Impact of ozonated water (1.4 mg/L) on chlorophyll in pakchoi ($n = 3$)

当植物处于逆境、衰老阶段或储存阶段时,叶绿素质量分数会呈下降趋势^[15]。叶绿素破坏后,小白菜会衰败变黄。本研究表明小白菜经臭氧水处理 30 min 后,小白菜色泽青绿鲜亮,叶绿素 a、叶绿素 b 和总叶绿素含量都没有显著性变化。陆胜民用 15 mg/L 的臭氧水清洗小白菜和青椒,也发现其中的叶绿素荧光 F_v/F_m 的值没有显著变化^[14]。

2.3 臭氧水处理对小白菜可溶性糖与可溶性蛋白质量分数的影响

小白菜经 1.4 mg/L 的臭氧水处理 30 min 后,可溶性糖质量分数(见图 3)与可溶性蛋白质量分数(见图 4)均无显著差异($P > 0.05$),其中处理 5 分钟后观察到可溶性糖质量分数的显著性下降可能是由小白菜本身的异质性造成的。

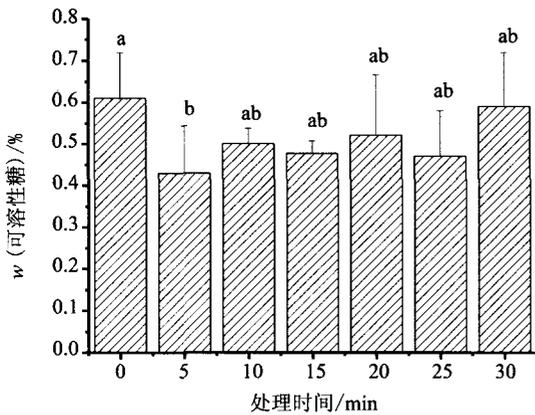


图 3 臭氧水 (1.4 mg/L) 对小白菜可溶性糖质量分数的影响 ($n=3$)

Fig. 3 Impact of ozonated water (1.4 mg/L) on dissolved sugar in pakchoi ($n=3$)

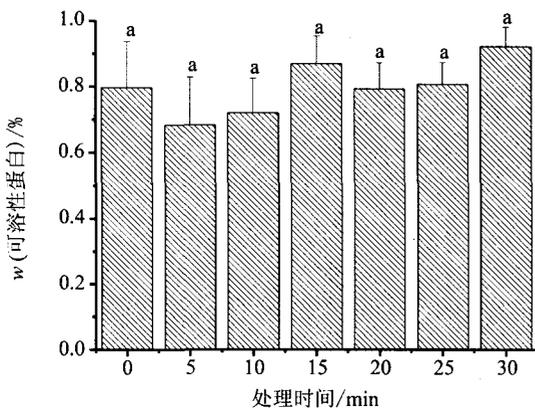


图 4 臭氧水 (1.4 mg/L) 对小白菜可溶性蛋白质量分数的影响 ($n=3$)

Fig. 4 Impact of ozonated water (1.4 mg/L) on dissolved protein in pakchoi ($n=3$)

可溶性糖和可溶性蛋白含量也是评价蔬菜质量好坏的重要方面,很多研究者都把它们作为评价指标^[7,16]。本研究发现臭氧水清洗处理对小白菜可溶性糖和可溶性蛋白质量分数没有显著性影响。该结果与其他研究者的结果是一致的。如 Zhang 等发现臭氧水处理新切割的芹菜,总糖质量分数没有显著性变化^[5]。Pérez 等用 0.35 mg/L 的臭氧气体处理储藏条件下的草莓,可使草莓中的蔗糖向葡萄糖和果糖转化,但总糖质量分数与对照组则没有显著性变化^[7]。

3 结论

以上研究结果说明,使用较低质量浓度的臭氧水 (1.4 mg/L) 处理小白菜,可溶性糖、可溶性蛋白和叶绿素均无显著性变化,而还原性成份如维生素 C 会受到部分破坏。应用臭氧水处理小白菜等叶类蔬菜时,需要考虑臭氧对蔬菜中维生素 C 等还原性成份的破坏作用。

参考文献:

- [1] USDA. Code of Federal Regulations, Title 9, Part 381. 66—poultry products; temperatures and chilling and freezing procedures [S]. Washington DC: Office of the Federal Register National Archives and Records Administration, 1997.
- [2] GUZEL-SEYDİM Z B, GREENE A K, SEYDİM A C. Use of ozone in the food industry [J]. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 2004, 37(4):453 - 460.
- [3] HWANG E S, CASH J N, ZABIK M J. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2001, 49(6): 3127 - 3132.
- [4] WU J G, LUAN T G, LAN C Y, et al. Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water [J]. Food Control, 2007, 18(5):466 - 472.
- [5] ZHANG L, LU Z, YU Z, et al. Preservation of fresh-cut celery by treatment of ozonated water [J]. Food Control, 2005, 16:279 - 283.
- [6] MANOUSARIDIS G, NERANTZAKI A, PALEOLOGOS E K, et al. Effect of ozone on microbial, chemical and sensory attributes of shucked mussels [J]. Food Microbiology, 2005, 22:1 - 9.
- [7] PÉREZ A G, SANZ C, RÍOS J J, et al. Effects of ozone treatment on postharvest strawberry quality [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47: 1652 - 1656.
- [8] CLESCERI L S, GREENBERY A E, EATON A D. Standard methods for the examination of water and

- wastewater, [M]. 20 th ed. 1998.
- [9] HERNÁNDEZ Y, GLORIA LOBO M, GONZÁLEZ M. Determination of vitamin C in tropical fruits: A comparative evaluation of methods [J]. Food Chemistry, 2006, 96:654 - 664.
- [10] 张宪政. 作物生理研究法[M]. 北京:农业出版社, 1992:144 - 161.
ZHANG Xianzheng. Research method in crop physiology [M]. Beijing: Agricultural Press, 1992: 144 - 161.
- [11] 赵贵红,尹小琴,王同阳. 臭氧处理对甜玉米成分 Vc 和 Ve 的影响 [J]. 菏泽师范专科学校学报, 2004, 26 (2): 42 - 44.
ZHAO Guihong, YIN Xiaoqin, WANG Tongyang. Effects on Vc and Ve of sweet corn by ozone treatment [J]. Journal of Heze Normal College, 2004, 26 (2): 42 - 44.
- [12] 余向阳,陈峰,徐敦明,等. 臭氧对青菜中 3 种有机磷农药去除效果及 Vc 和类胡萝卜素含量的影响 [J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版, 2005, 33(11): 150 - 154.
YU Xiangyang, CHEN Feng, XU Dunming, et al. Removal of 3 organophosphate insecticide residues with ozone and its influence on the content of Vc and carotenoid in vegetable[J]. Jour of Northwest Sci - Tech Univ of Agri and For: Nat Sci Ed, 2005, 3(11): 150 - 154.
- [13] 曲春香,宋卫平,许宏庆,等. 臭氧水处理对蔬菜中维生素 C 和胡萝卜素含量的影响 [J]. 现代食品科技, 2005, 21(2): 80 - 81.
QU Chunxiang, SONG Weiping, XU Hongqing, et al. The influences of the vitamin C and carotene's contents in the vegetable marinated by ozone water [J]. Modern Food Science and Technology, 2005, 21(2): 80 - 81.
- [14] 陆胜民. 臭氧降解蔬菜中乐果残留及其品质的影响 [J]. 中国食品学报, 2006, 6(1): 129 - 132.
LU Shengmin. Study on degradation of dimethoate residue in vegetable by ozone and its effect on quality [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2006, 6(1): 129 - 132.
- [15] WIN T O, SRILAONG V, KYU K L, et al. Biochemical and physiological changes during chlorophyll degradation in lime (*Citrus aurantifolia* Swingle cv. 'Paan') [J]. Journal of Horticultural Science and Biotechnology, 2006, (3): 471 - 477.
- [16] 侯红英,苗洪利,车豪杰,等. 调光生态膜对蔬菜品质的影响 [J]. 激光生物学报, 2006, 15(6): 584 - 587.
HOU Hongying, MIAO Hongli, CHE Haojie, et al. The effect of sun light conditioning agriculture film on vegetable quality [J]. Acta Laser Biology Sinica, 2006, 15 (6): 584 - 587.

Effect of Low Concentration Ozonated Water on Nutritional Elements in Pakchoi (*Brassica chinensis*)

WU Ji-guo^{1,2}, LUAN Tian-gang², CHAN Yuk-sing Gilbert³, LAN Chong-yu², LIN Li²

(1. Department of Environmental Health Science, School of Public Health and Tropical Medicine, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China;

2. School of Life Sciences // State Key Laboratory of Biocontrol, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: Ozone is widely used in food industries for fresh food reservation and sanitary purpose. However, little information of effect of ozone on nutritional elements is available. This paper presented the effect of low concentration ozonated water on nutritional elements in pakchoi (*Brassica chinensis*). The results indicated that 30% (mass percentage) of total vitamin C and 67% (mass percentage) reductive form vitamin C in pakchoi were destroyed, while the difference of the contents of dissolved sugar, dissolved protein and chlorophyll was nonsignificant, after treating for 30 min with low concentration ozonated water of 1.4 mg/L. The results suggested that impact of ozonated water on vitamin C need to be considered when ozonated water was applied to leafy vegetable for fresh food reservation and sanitary purpose.

Key words: ozonated water; vegetable; vitamin C; nutritional element