

元宝枫籽油在不同储藏条件下的氧化稳定性 及货架期预测

任静, 高浩, 李静, 李冬兵

(西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:以元宝枫籽油为原料, 过氧化值(POV)、酸值(AV)及TBA值为氧化稳定性指标, 研究温度、光照、空气、包装瓶材质和包装瓶颜色对元宝枫籽油氧化稳定性的影响, 进一步建立氧化动力学模型, 预测元宝枫籽油的货架期。结果表明: 元宝枫籽油在低温、避光、无氧、不锈钢或陶瓷材质、蓝色或绿色玻璃瓶等储藏条件下, POV、AV、TBA值均增长缓慢, 氧化稳定性好; 元宝枫籽油的氧化过程遵循零级反应动力学方程, 经验证POV模型预测值与实测值较为接近; 元宝枫籽油在20、25℃密封避光储藏条件下的货架期预测值分别为516、335 d。

关键词:元宝枫籽油; 氧化稳定性; 货架期预测

中图分类号: TS225.1; TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)08-0087-05

Oxidation stability and shelf life prediction of *Acer truncatum* seed oil under different storage conditions

REN Jing, GAO Hao, LI Jing, LI Dongbing

(College of Forestry, Northwest A & F University, Yangling 712100, Shaanxi, China)

Abstract: Taking *Acer truncatum* seed oil as the raw material and the peroxide value (POV), acid value (AV) and 2-thiobarbituric acid (TBA) value as indicators for its oxidation stability, the effects of storage conditions such as temperature, light, air, bottle material and color on the oxidation stability of *Acer truncatum* seed oil were studied. The oxidation kinetic model was further established to predict the shelf life of *Acer truncatum* seed oil. The results showed that under storage conditions of low-temperature, light-proof, oxygen-free and with packaging materials of stainless steel, ceramics, or glass tinted in blue/green, the POV, AV and TBA values of *Acer truncatum* seed oil only grew very slowly, showing strong oxidation stability. The oxidation process followed the zero-order reaction kinetics, and the POV matched the predicted values according to the kinetic model. The shelf life of *Acer truncatum* seed oil under sealed and dark storage conditions was estimated to be 516 d and 335 d at 20℃ and 25℃, respectively.

Key words: *Acer truncatum* seed oil; oxidation stability; shelf life prediction

元宝枫 (*Acer truncatum* Bunge.) 是我国的特有树种, 集高端食用油、园林观赏、医用保健、化工生产

原料、特用木材于一身, 集社会、经济和生态价值为一体^[1]。元宝枫分布较广, 主要集中在我国黄河中下游及东北南部地区。元宝枫种实经清理、去翅脱壳后, 一般采用压榨、溶剂提取及超临界二氧化碳萃取等方法制取油脂。我国于2011年3月将元宝枫籽油批准为新资源食品。2019年6月《元宝枫籽油》国家标准(GB/T 37748—2019)发布, 并已于2020年1月1日起实施, 这为元宝枫籽油的市场准入及产业发展提供了条件。

收稿日期: 2020-09-26; 修回日期: 2021-03-12

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2018ZDXM2-01); 陕西省科技技术创新引导专项(基金)项目(2020QFY10-03); 西北农林科技大学引进人才科研启动费

作者简介: 任静(1995), 女, 在读硕士, 研究方向为元宝枫籽油的提取与精炼(E-mail) 892995706@qq.com。

通信作者: 李冬兵, 教授(E-mail) lid@nwafu.edu.cn。

元宝枫籽油中富含不饱和脂肪酸(约 92%)、维生素 E 及功能性脂肪酸——神经酸^[2]。神经酸是大脑核心物质,具有促进大脑发育和提高记忆力等功能,神经酸的存在使元宝枫籽油更具研究开发价值。元宝枫籽油中不饱和脂肪酸含量高,易受温度、氧气、水分、光照等外界条件的影响而发生氧化酸败^[3-4]。如果长期摄入已变质的油脂,会损坏机体酶系统,促进体内脂质过氧化,引起细胞功能衰退及组织坏死,诱发各种生理异常。因此,食用油的氧化对消费者的健康会产生直接危害^[5]。

对于其他植物油脂的氧化机理、影响因素、抗氧化等相关研究,国内外已经有了很多报道^[6-10],但对元宝枫籽油的相关研究主要是针对提取工艺进行优化,研究其脂肪酸组成等^[11],尚未有关其氧化稳定性的研究报道。本文通过研究元宝枫籽油在不同储藏条件下的氧化稳定性及货架期,旨在为元宝枫籽油的科学储藏提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

元宝枫籽,购于内蒙古通辽市;元宝枫籽油,由实验室压榨而得,压榨温度为 100℃。2-硫代巴比妥酸(TBA)、1-丁醇、冰乙酸、碘化钾、硫代硫酸钠、无水硫酸钠、可溶性淀粉、三氯甲烷、氢氧化钠、乙醚、异丙醇均为分析纯。

FA2204C 电子天平,DF-101S 磁力搅拌器,UV-1601 紫外可见分光光度计,GZX-9140MBE 电热鼓风干燥箱,BOZY-01G 型榨油机(50~220℃冷热双榨),AK/QC-058 离心机。

1.2 实验方法

1.2.1 元宝枫籽油不同条件的储藏实验

向储瓶中放入 200 mL 新榨的元宝枫籽油,每隔 24 h 对储瓶振荡 1 次,每隔一定时间取出一定量的元宝枫籽油测定其氧化稳定性指标。

1.2.1.1 温度实验

将新榨的元宝枫籽油置于无色透明玻璃瓶中,密封储藏于 8、30、50℃ 恒温箱中(无光照),每隔 24 h 交换其在恒温箱中的位置。

1.2.1.2 光照实验

将新榨的元宝枫籽油分别置于无色透明玻璃瓶中,密封储藏于避光和自然光状态、室内环境中。

1.2.1.3 接触空气与否的实验

将新榨的元宝枫籽油分别在密封和敞口状态下、室内环境中储藏。

1.2.1.4 包装瓶材质实验

将新榨的元宝枫籽油分别在室内环境中密封储藏于塑料瓶、玻璃瓶、陶瓷瓶和不锈钢瓶中。

1.2.1.5 包装瓶颜色实验

将新榨的元宝枫籽油分别在室内环境中密封储藏于相同大小无色、棕色、绿色、蓝色透明玻璃瓶中。

1.2.2 氧化稳定性指标的测定

过氧化值(POV)测定,参照 GB 5009.227—2016;酸值(AV)测定,参照 GB 5009.229—2016;2-硫代巴比妥酸(TBA)值测定,参照 GB/T 35252—2017。

1.2.3 元宝枫籽油氧化动力学预测模型的建立

温度对油脂品质具有重要的影响^[12],因此有必要了解元宝枫籽油的氧化稳定性与储藏温度之间的关系。根据化学反应动力学原理^[13],对不同储藏温度下元宝枫籽油 POV 随时间的变化情况,分别采用零级、一级反应动力学方程进行拟合,根据回归方程回归系数的高低,判定最合适的反应动力学模型,并计算反应速率常数(k),确定阿累尼乌斯方程(Arrhenius equation)中的参数,建立元宝枫籽油的氧化动力学模型表达式^[9]。用 30℃ 条件下所得的货架期实测值来验证货架期预测模型的准确性。

1.2.4 元宝枫籽油货架期预测

采用 1.2.3 建立的氧化动力学模型,预测在 20、25℃ 条件下储藏时元宝枫籽油的货架期。

1.2.5 数据统计与分析

每组实验进行 3 次重复,取平均值;采用 Microsoft Excel 2019 和 SPSS 25.0 软件进行统计分析;利用 Origin 2017 作图。

2 结果与分析

2.1 不同储藏条件对元宝枫籽油氧化稳定性的影响

2.1.1 温度的影响(见图 1)

由图 1 可见:元宝枫籽油的初始 POV 低于 1.0 mmol/kg,表明新榨的元宝枫籽油品质很好;在 8℃ 储藏 105 d 时,元宝枫籽油的 POV 基本保持不变,仍在 1.0 mmol/kg 以下,表明低温条件下有利于保持元宝枫籽油的稳定性;在 30℃ 储藏时,元宝枫籽油的 POV 上升速度较为缓慢,储藏 105 d 时其 POV 仍满足 GB 2716—2018 对食用油 POV 的规定(≤ 9.85 mmol/kg);但在 50℃ 储藏时,元宝枫籽油的 POV 在储藏 35 d 后显著上升,油脂品质下降很快。元宝枫籽油的 AV、TBA 值的变化趋势与其 POV 的相似,在 50℃ 储藏 35 d 后,随着元宝枫籽油 POV 的

大幅增加,其 AV 和 TBA 值都显著增加,油脂发生变质。因此,低温储藏有利于延长元宝枫籽油储藏

期,这与王亮^[14]、万忠民^[15]等的研究结果相似。

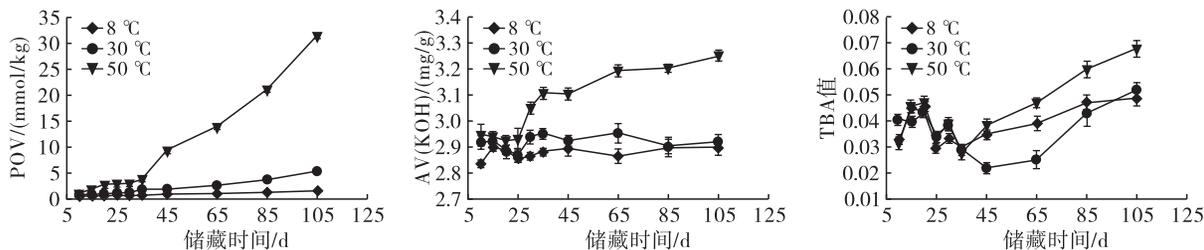


图1 温度对元宝枫籽油氧化稳定性的影响

2.1.2 光照的影响(见图2)

由图2可见:光照对元宝枫籽油的氧化稳定性具有显著性影响;避光条件下储藏220 d时,元宝枫籽油的 POV 仍保持在 1.0 mmol/kg 以下;在自然光照下,元宝枫籽油的 POV 随储藏时间的延长快速增加,在 90 d 时已超出 GB 2716—2018 对食用油 POV 的限值规定 (≤ 9.85 mmol/kg);元宝枫籽油的 AV、

TBA 值同样随着储藏时间的延长表现出逐渐增长的趋势,这是因为光照不仅会促使油脂氧化分解,而且光氧化产生的游离自由基会直接诱发链式反应,加速元宝枫籽油品质的劣变^[16-18]。因此,避光条件有利于元宝枫籽油的储藏,这与郭剑霞^[19]、沈晓俊^[20]等对华山松籽油和山茶油的研究结果一致。

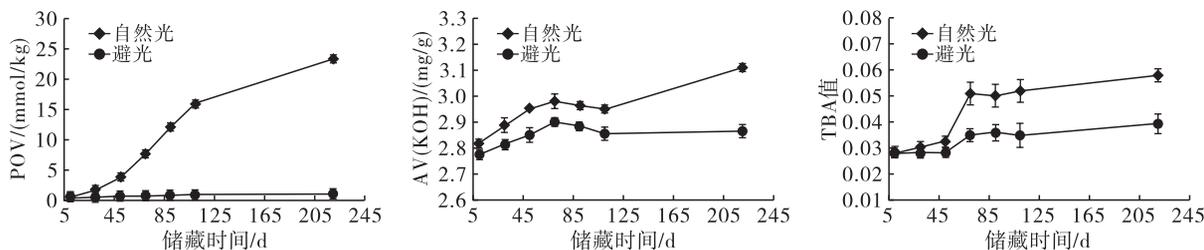


图2 光照对元宝枫籽油氧化稳定性的影响

2.1.3 空气的影响(见图3)

由图3可见,在敞口条件下,元宝枫籽油与空气中的氧气接触,其 POV 随储藏时间的延长而快速攀升,40 d 时已经超出 GB 2716—2018 对食用油 POV 的限值规定 (≤ 9.85 mmol/kg),油脂发生严重变

质。这与张建^[21]、牛艳^[22]等的研究结果相吻合,说明密封条件下更有利于延长元宝枫籽油的储藏期。由图3还可看出,空气中的氧气对元宝枫籽油 AV、TBA 值的影响远不如对 POV 的影响显著。

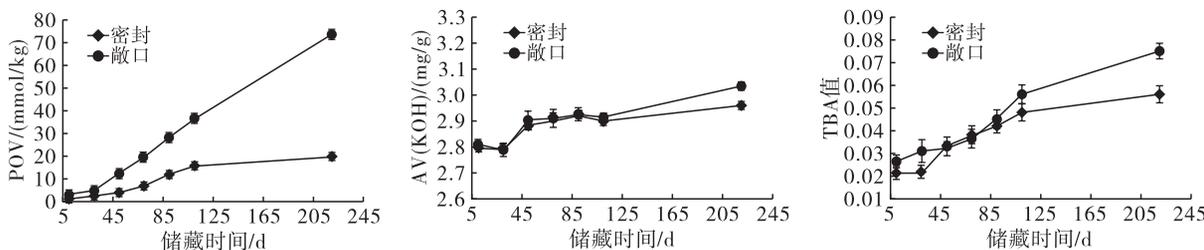


图3 空气对元宝枫籽油氧化稳定性的影响

2.1.4 包装瓶材质的影响(见图4)

由图4可见:不锈钢瓶和陶瓷瓶能起到很好的保护作用,其包装的元宝枫籽油在储藏220 d时 POV 低于 1.0 mmol/kg,而且其包装的元宝枫籽油 AV 和 TBA 值随时间的变化也远不如玻璃瓶、塑料瓶包装的明显,这与易志^[23]的研究结果相符;塑料瓶包装的元宝枫籽油在储藏期间其 POV、AV、TBA 值上升幅度最大,50 d 时塑料瓶包装的元宝枫籽油 POV 已达 14.81 mmol/kg,超过国家标准规定限值

(≤ 9.85 mmol/kg);从元宝枫籽油的氧化稳定性来看,玻璃瓶包装略优于塑料瓶。不同包装材质由于其生产原料、加工工艺等的差异,使得其透氧性和透光率不同,氧气与光照对油脂氧化有着显著的影响,从而导致不同包装瓶材质对油脂氧化速率产生不同的影响。实验结果说明,元宝枫籽油更适合储藏于不锈钢瓶或陶瓷瓶中,不建议使用玻璃瓶特别是塑料瓶来储藏元宝枫籽油。

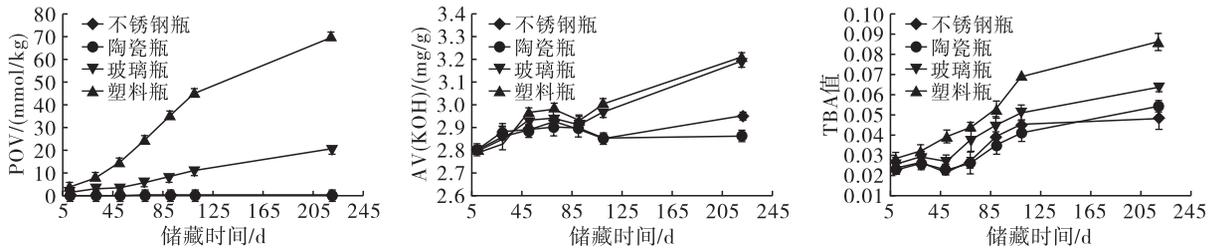


图4 包装瓶材质对元宝枫籽油氧化稳定性的影响

2.1.5 包装瓶颜色的影响(见图5)

不同颜色的玻璃瓶只允许与其颜色相同的光透过,其他颜色的光则被其晶格振动吸收湮灭。由图5可见:包装瓶颜色按照有利于元宝枫籽油氧化稳定性的顺序依次为蓝色>绿色>>棕色>>无色;采用蓝色或绿色透明玻璃瓶时,储藏220 d时

元宝枫籽油的 POV 仍能满足国家标准规定 (≤ 9.85 mmol/kg)。实验结果说明,蓝色和绿色是特别适于元宝枫籽油储藏的包装瓶颜色,可以有效地降低其氧化速率。特别值得注意的是,这与一般采用棕色瓶进行储藏的常识相悖。

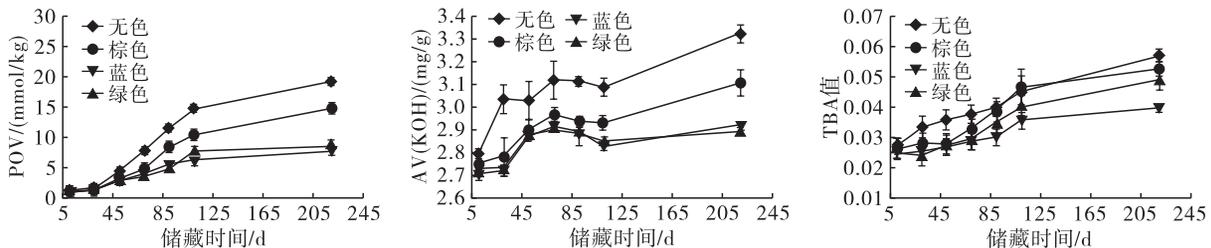


图5 包装瓶颜色对元宝枫籽油氧化稳定性的影响

2.2 元宝枫籽油货架期预测

2.2.1 元宝枫籽油的氧化动力学分析

大多数研究表明,油脂的氧化过程属于零级或一级反应^[24]。对不同储藏温度条件下元宝枫籽油 POV 与时间的变化关系可采用零级反应动力学方程(式(1))或一级反应动力学方程(式(2))进行拟

合,得到回归方程和回归系数,如表1所示。

$$C = C_0 + kt \quad (1)$$

$$C = C_0 e^{kt} \quad (2)$$

式中: C 为储藏时间 t 时元宝枫籽油的 POV, mmol/kg; C_0 为元宝枫籽油的初始 POV, mmol/kg; k 为反应速率常数, mmol/(kg·d); t 为时间, d。

表1 元宝枫籽油在不同储藏温度下 POV 随时间变化的回归结果

| 储藏温度/℃ | 零级反应 | | 一级反应 | |
|--------|----------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| | 回归方程 | 回归系数(R^2) | 回归方程 | 回归系数(R^2) |
| 8 | $C = 0.400\ 0 + 0.010\ 7t$ | 0.978\ 7 | $y = 0.40e^{0.014\ 7t}$ | 0.762\ 7 |
| 30 | $C = 0.400\ 0 + 0.040\ 9t$ | 0.946\ 8 | $y = 0.40e^{0.029\ 0t}$ | 0.613\ 1 |
| 50 | $C = 0.400\ 0 + 0.238\ 5t$ | 0.879\ 4 | $y = 0.40e^{0.051\ 2t}$ | 0.566\ 9 |

由表1可知,零级反应动力学方程的回归系数很高,且远远高于一级反应动力学方程的回归系数,表明元宝枫籽油的氧化反应为零级反应。

2.2.2 元宝枫籽油的氧化动力学预测模型的建立

阿累尼乌斯公式是表示化学反应速率常数(k)与温度(T)之间关系的经验公式。温度对油脂氧化的影响可以用公式(3)进行评价。

$$k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

式中: k 为反应速率常数, mmol/(kg·d); E_a 为表观活化能, J/mol; R 为摩尔气体常数,为 8.314 5 J/(mol·K); T 为热力学温度, K; A_0 为指前因子, mmol/(kg·d)。

通常情况下,可用 $\ln k$ 对 $1/T$ 进行线性拟合,根据斜率和截距分别得到活化能(E_a)和指前因子(A_0)。不过,本研究仅包含3个温度条件下的实验数据,实验误差对 E_a 和 A_0 计算值的影响较大。为此,结合式(1)和式(3)得到:

$$C = C_0 + A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot t \quad (4)$$

利用 Matlab 软件,采用非线性最小二乘法(nonlinear least squares)、置信域(trust-region)算法对 $C = f(T, t)$ 进行非线性拟合,得到: $E_a = 62.79$ kJ/mol, $A_0 = 2.821 \times 10^9$ mmol/(kg·d)。故元宝枫籽油的氧化动力学预测模型为:

$$C = C_0 + 2.821 \times 10^9 e^{-\frac{7.551.87}{T}} \cdot t (R^2 = 0.9842) \quad (5)$$

式中: C_0 为元宝枫籽油的初始 POV, 为 0.40 mmol/kg。

2.2.3 元宝枫籽油的氧化动力学预测模型的验证与货架期预测

表2为元宝枫籽油在30℃、密封、无色玻璃瓶储藏过程中POV的模型预测值与实测值的对比。

表2 元宝枫籽油氧化动力学预测模型的预测值与实测值比较

| 储藏时间/d | POV 模型预测值/ (mmol/kg) | POV 实测值/ (mmol/kg) | 相对误差/ % |
|--------|-------------------------|-----------------------|------------|
| 10 | 0.828 | 0.883 | -6.2 |
| 15 | 1.042 | 0.933 | 11.7 |
| 20 | 1.256 | 0.993 | 26.5 |
| 25 | 1.470 | 1.157 | 27.1 |
| 30 | 1.684 | 1.267 | 33.0 |
| 35 | 1.898 | 1.903 | -0.3 |
| 45 | 2.326 | 1.943 | 19.7 |
| 65 | 3.183 | 2.647 | 20.2 |
| 85 | 4.039 | 3.727 | 8.4 |
| 105 | 4.895 | 5.393 | -9.2 |

由表2可知,本实验所建立的氧化动力学预测模型的预测值与实测值相对误差在33%以下,此模型较为准确。以GB 2716—2018规定的食用植物油POV最高限量9.85 mmol/kg为指标,可推测出元宝枫籽油在20、25℃密封避光条件下的货架期分别为516、335 d,具有较好的储藏稳定性。

3 结论

元宝枫籽油的氧化稳定性极易受温度、光照、空气、包装瓶材质和颜色的影响,温度越高,氧化稳定性越差,发生氧化酸败越迅速;光照、空气中的氧气也会加速元宝枫籽油的氧化;不同包装瓶材质下元宝枫籽油的氧化稳定性顺序为陶瓷>不锈钢>玻璃>塑料;不同包装瓶颜色下元宝枫籽油的氧化稳定性顺序为蓝色>绿色>>棕色>>无色。因此,元宝枫籽油更适合于在低温、避光、密封、不透光材质包装瓶中储藏。元宝枫籽油氧化规律遵循零级动力学反应,所得动力学模型较为准确,模型预测元宝枫籽油在20、25℃密封避光条件下的货架期分别为516、335 d。

参考文献:

[1] 刘祥义,付惠,陈玉惠. 元宝枫油理化特性及脂肪酸组成研究[J]. 中国油脂, 2003, 28(3): 66-67.
 [2] 王性炎,王姝清. 新资源食品:元宝枫籽油[J]. 中国油脂, 2011, 36(9): 56-59.
 [3] 姜梦婷,王秋岭,周鑫,等. 不同油料作物油脂体氧化稳定性差异的研究[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(10): 71-78.

[4] CUTLER M G, SCHNEIDER R. Sensitivity of feeding tests in detecting carcinogenic properties in chemicals: examination of 7, 12 - dimethylbenz (a) anthracene and oxidized linoleate [J]. Food Cosmet Toxicol, 1973, 11 (3): 443-457.
 [5] 曹君. 不同脂肪酸结构食用油的氧化规律及其动力学研究[D]. 南昌:南昌大学, 2015.
 [6] 徐芳,卢立新. 油脂氧化机理及含油脂食品抗氧化包装研究进展[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 23-26.
 [7] 王洁,邹惠玲,夏攀登,等. 植物油脂氧化及其氧化稳定性研究进展[J]. 保鲜与加工, 2019(4): 207-210.
 [8] 曾英男,顾宇航,刘佳,等. 天然抗氧化剂在油脂中的研究进展[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(2): 21-23.
 [9] 金清馨,许光治,倪勤学,等. 精炼椰子果油氧化稳定性研究及货架期预测[J]. 中国油脂, 2019, 44(3): 86-89.
 [10] 王宪青,余善鸣,刘妍妍. 油脂的氧化稳定性与抗氧化剂[J]. 肉类研究, 2003(3): 18-20, 47.
 [11] 吴隆坤,张雪萍,贾有青,等. 高含油元宝枫籽油的提取及理化性质研究[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(4): 66-70.
 [12] 王斌,许时婴,江波. 食品化学[M]. 3版. 北京:中国轻工业出版社, 2003.
 [13] MANJULA S, SUBRAMANIAN R. Simultaneous degumming, dewaxing and decolorizing crude rice bran oil using nonporous membranes [J]. Sep Purif Technol, 2009, 66 (2): 223-228.
 [14] 王亮,谷盼盼,王芳梅,等. 黑果枸杞籽油的氧化稳定性研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(10): 42-45, 70.
 [15] 万忠民. 不同储藏温度下植物油的品质劣变[J]. 粮食与食品工业, 2005, 12(2): 32-35.
 [16] 王文超,李法社,李瑛,等. 生物柴油酯基结构的优化及其对低温流动性能影响[J]. 中国油脂, 2018, 43 (12): 112-115, 120.
 [17] 刘晓庚. 光氧化及其对食品安全的影响[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 579-583.
 [18] 叶丽红,王标诗,程漪婷,等. 水酶法提取番木瓜籽油工艺及其氧化稳定性分析[J]. 食品科学, 2014, 35 (16): 58-63.
 [19] 郭剑霞,蒋汉明,李书启,等. 华山松籽油的氧化稳定性[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(11): 97-100.
 [20] 沈晓俊,董迪迪,毛方华,等. 山茶油的氧化稳定性及其调节血脂作用的研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29 (12): 65-68.
 [21] 张建,赵武奇,方媛,等. 樱桃仁油的氧化稳定性及货架期预测[J]. 中国油脂, 2016, 41(4): 83-87.
 [22] 牛艳,王彩艳,左忠,等. 不同存放条件对胡麻油过氧化值的影响[J]. 食品科技, 2010, 35(1): 179-180, 185.
 [23] 易志. 亚麻籽油贮藏稳定性研究[D]. 广州:华南农业大学, 2016.
 [24] SHAHIDI F. Bailey's industrial oil & fats products[M]. 6th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2004.