

山核桃油在贮藏期间的品质变化规律 及货架期预测

邓杨勇, 高军龙, 赵美钰, 杨建华, 田 玮, 金 超

(杭州姚生记食品有限公司, 杭州 310052)

摘要:为了对山核桃油产品流转过程中的品质控制提供理论基础,探究山核桃油在贮藏期间的品质变化规律及其货架期预测方法。对在 5、20、35 °C 下贮藏的山核桃油进行感官评定,测定其酸值、过氧化值,并进行动力学分析,应用 Arrhenius 方程进行拟合,建立货架期预测模型。结果表明:山核桃油感官品质与酸值、过氧化值呈极强的相关性,随着贮藏时间的延长和温度的升高,山核桃油感官品质下降,酸值和过氧化值升高,且温度越高酸值和过氧化值的变化速率越快,过氧化值变化速率小于酸值;酸值和过氧化值的变化规律均符合一级反应动力学模型,建立的山核桃油货架期预测模型准确率在 $\pm 10\%$ 以内。山核桃油在贮藏期间品质下降,通过酸值、过氧化值可较为准确地对 5~35 °C 条件下贮藏的山核桃油货架期进行预测。

关键词:山核桃油;贮藏;品质;动力学模型;预测模型;货架期

中图分类号:TS221;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)01-0090-05

Quality change law during storage and shelf life prediction of hickory oil

DENG Yangyong, GAO Junlong, ZHAO Meiyu,

YANG Jianhua, TIAN Wei, JIN Chao

(Hangzhou Yaoshengji Food Co., Ltd., Hangzhou 310052, China)

Abstract: In order to provide a theoretical basis for the quality control of hickory oil products in the flow process, the quality change law of hickory oil during storage and the prediction model of shelf life were explored, the sensory quality, acid value and peroxide value of hickory oil during storage at 5, 20 °C and 35 °C were measured, the kinetic analysis was conducted, the Arrhenius equation was used for fitting, and the shelf life prediction model was established. The results showed that the sensory quality of hickory oil had a strong correlation with acid value and peroxide value. With the prolonging of storage time and the increase of temperature, the sensory quality of hickory oil decreased, and the acid value and peroxide value increased. The higher the temperature, the faster the change rates of acid value and peroxide value, and the change rate of the acid value was greater than that of the peroxide value. The change law of acid value and peroxide value conformed to the first-order reaction kinetic model. The prediction accuracy of the shelf life of hickory oil established by this method was within $\pm 10\%$. The quality of hickory oil decreased during storage. It has good accuracy in predicting the shelf life of hickory oil between 5-35 °C through acid value and peroxide value.

Key words: hickory oil; storage; quality; kinetic model; prediction model; shelf life

收稿日期:2022-07-26;修回日期:2023-07-22

基金项目:浙江省重点研发计划项目(2021C02001);2022年
杭州市农业与社会发展科研项目(202203B07)

作者简介:邓杨勇(1979),男,高级工程师,研究方向为农产品加工(E-mail)dengyy@yaoshengji.cn。

通信作者:高军龙,工程师(E-mail)598766930@qq.com。

山核桃(*Carya cathayensis* Sarg.)盛产于我国浙江、安徽一带^[1],其仁中油脂含量可达 55%~65%^[2],是一种较好的木本油料资源。山核桃油中脂肪酸组成较为均衡,以油酸、亚油酸和 α -亚麻酸为主,还含有角鲨烯、维生素 E 等多种营养伴随物,

是一种优质食用植物油^[3-4]。山核桃油的高营养价值深受消费者喜爱,但其不饱和脂肪酸含量高达90%以上^[3],在贮藏过程中易受光、空气、水分、微生物和自身脂肪结构等因素的影响而发生氧化酸败,从而导致营养价值降低,品质下降^[5-6]。

目前,山核桃油的研究主要集中在营养价值方面^[2,4],对其贮藏过程中感官品质和理化指标变化的研究较少。探究山核桃油在贮藏期感官品质和理化指标变化规律,可间接评定其食用价值,有利于产品品质把控。近些年,数学方程和模型逐渐应用到食品领域^[7],其中最常见预测方法是动力学结合经典 Arrhenius 方程,但是对于山核桃油品质变化动力学规律和货架期预测鲜有研究。食用油中酸值和过氧化值是典型的品质指标,通过对这两项指标变化规律的拟合结果,可预测食用油货架期。

本研究以山核桃油为研究对象,在不同温度下进行贮藏实验,通过感官评定直观了解其品质变化,以酸值和过氧化值建立动力学模型进行货架期预测,并验证预测模型的可靠性,以期山核桃油产品流转过程中的品质控制提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

山核桃,采自浙江淳安。三氯甲烷,昆山金城试剂有限公司;冰乙酸,无锡市展望化工试剂有限公司;乙醚,永华化学股份有限公司;碘化钾,青岛拓海碘制品有限公司;可溶性淀粉,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钾、硫代硫酸钠,上海安谱实验科技股份有限公司;酚酞,天津市申泰化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

AB204-N 电子分析天平,上海梅特勒-托利

多仪器有限公司;101 型电热鼓风干燥箱,吴江市亚邦电热科技有限公司;FSJ-A5B1 全自动电位滴定仪,上海禾工科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 山核桃油的制备

山核桃油的制取及精炼工艺流程如图 1 所示。

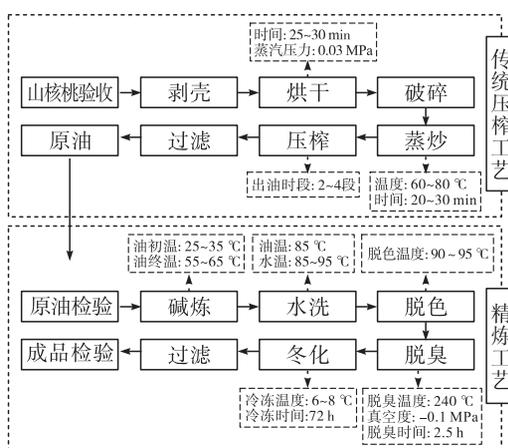


图 1 山核桃油的制取及精炼工艺流程

1.2.2 山核桃油的贮藏实验

采用透明玻璃瓶将山核桃油进行分瓶包装,每瓶净含量 100 mL,密封。样品分别置于 5、20、35℃ 电热鼓风干燥箱中,每 5 d 进行摇晃和任意调整样品在电热鼓风干燥箱中的位置,每 30 d 取样 1 次,进行酸值、过氧化值和感官品质的测定。

1.2.3 山核桃油的感官评定

感官评价标准参照 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》进行制订(如表 1),实验前对感官评价员进行培训,确保评价员熟知不同阶段山核桃油的气味和滋味特性。感官评定样品准备:取适量样品置于烧杯中,在自然光下观察色泽和透明度。样品水浴加热至 50℃,用玻璃棒迅速搅拌,嗅气味,温开水漱口,品滋味^[8]。

表 1 山核桃油感官评价标准

评分(分)	色泽	透明度	气味和滋味
8~10	浅黄色	透明	具有山核桃特有的滋味和气味,无哈败、焦臭等异味
4~7	颜色略加深,呈黄色	透明	山核桃滋味和气味不明显,略有哈败、焦臭等异味
0~3	颜色加深,呈金黄色	透明度略下降	无明显山核桃滋味和气味,有哈败、焦臭等异味

1.2.4 山核桃油酸值和过氧化值的测定

酸值的测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》中第一法;过氧化值的测定参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》中第一法。

1.2.5 山核桃油贮藏品质变化动力学模型的建立及货架期预测

1.2.5.1 一级动力学模型

化学反应动力学可直观描述食品品质变化规律^[8],且多数食品品质变化都遵循零级或一级化学

反应动力学规律^[9],其中一级反应动力学较为普遍。标准的一级反应动力学反应方程式如式(1)所示^[10]。

$$B = B_0 e^{K_b t} \quad (1)$$

式中: B 为食品贮藏第 t 天时品质指标值; B_0 为食品初始品质指标值; K_b 为食品品质变化速率常数; t 为贮藏时间,d。

将不同处理组的山核桃油的酸值和过氧化值,与一级反应动力学方程进行拟合,确定每个处理组山核桃油品质随时间变化的动力学模型。

1.2.5.2 Arrhenius 方程

Arrhenius 方程如式(2)所示。

$$K_b = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: K_0 为指前因子(频率因子), d^{-1} ; E_a 为活化能, $kJ/(mol \cdot K)$; T 为绝对温度, K ; R 为气体常数, $8.3144 J/(mol \cdot K)$ 。 K_0 和 E_a 都是与反应系统物质本性有关的经验常数。

对式(2)两边取对数,得:

$$\ln K_b = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

根据1.2.5.1拟合的一级反应动力学方程计算反应速率常数,以 $\ln K_b - 1/T$ 作图,得斜率为 $(-E_a/R)$ 的直线,进而求得 E_a 和 K_0 ^[11]。

1.2.5.3 山核桃油货架期预测

结合动力学模型和 Arrhenius 方程,建立不同温度下酸值、过氧化值随贮藏时间变化的动力学模型。GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》中酸值(KOH)和过氧化值的限值分别为3 mg/g 和0.25 g/100 g,以此为标准,利用建立的品质变化动力学模型预测山核桃油的货架期。

1.2.6 数据统计与分析

数据统计与分析及图表绘制均使用 Excel 2010 软件进行。所有实验重复3次。

2 结果与分析

2.1 贮藏期间山核桃油感官评分变化

感官分析是指用人体感官评价产品特性的一种方法,一般来说,油脂的感官分析主要依靠味觉和嗅觉^[12]。山核桃油中大量不饱和脂肪酸在环境因素下发生氧化酸败,导致其气味、滋味等发生变化,山核桃油香气逐渐变淡,甚至产生哈败或酸臭味,品质降低。对贮藏期间山核桃油进行感官评定,结果如图2所示。

由图2可知,随着贮藏时间延长和温度升高,山核桃油感官品质逐渐降低,但观察发现色泽始终呈浅黄色,保持透明状态。鲜榨山核桃油品质良好,具

有山核桃特有的滋味和气味。在5、20、35℃贮藏前120 d山核桃油的感官品质无明显变化,感官评分均在8分以上,仍保留较好的气味和滋味,120 d后山核桃油品质快速下降,且贮藏温度越高,下降速度越快。5℃和20℃贮藏360 d的山核桃油感官评分分别为6.45和5.25,略有哈败味等异味。35℃贮藏300 d后山核桃特有的香味消失,略有哈败味。

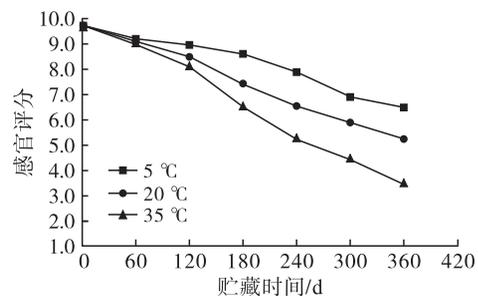


图2 山核桃油在贮藏期间的感官评分

2.2 贮藏期间山核桃油理化指标变化

2.2.1 酸值变化

油脂在热、光或脂肪水解酶等作用下,易发生酸败产生游离脂肪酸,影响油脂食用特性,因此游离脂肪酸含量是衡量油脂品质一个重要指标^[5]。游离脂肪酸含量一般用酸值表示,当其增加到一定程度可导致油脂酸值超标,产生“哈喇”味^[13]。山核桃油在贮藏期间酸值随贮藏时间和温度的变化规律如图3所示。

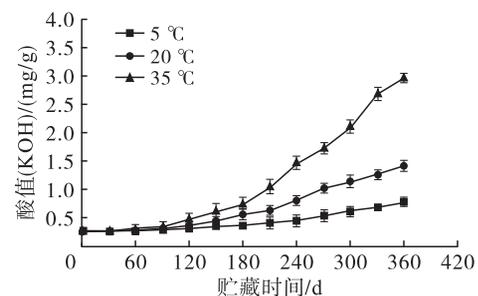


图3 山核桃油在贮藏期间酸值随贮藏时间和温度的变化规律

由图3可以看出,贮藏期间山核桃油的酸值与贮藏时间和温度均呈正相关,且随贮藏时间延长和温度升高,酸值增速变大。贮藏前120 d,酸值变化较缓慢,各温度条件下的酸值差异较小。随着贮藏时间延长,5℃贮藏条件下山核桃油酸值(KOH)缓慢增长,贮藏360 d时仅为0.75 mg/g,远低于国家标准限值。贮藏温度升高至20℃,酸值(KOH)增长速度明显高于5℃,在贮藏360 d时为1.41 mg/g,仍在国标限定范围内。在35℃条件下,酸值明显升高,尤其在贮藏150 d之后,酸值的增速加快,在330 d时接近国标限值。35℃条件下,酸值增长速率分别是20、5℃的2.36、5.49倍,山核桃油酸值受

温度变化影响较大,可能是由于低温时脂肪水解酶活性被抑制,有效阻止油脂中甘油三酯水解产生游离脂肪酸,进而降低了酸值的增长速率^[14],这与周拥军等^[15]的高温加速油脂酸败,降低温度可有效减缓氧化过程的结论一致。

2.2.2 过氧化值变化

油脂在贮藏过程易发生氧化酸败,期间产生的过氧化物是油脂氧化酸败的关键产物,因此过氧化值常被作为判定油脂氧化程度的品质指标^[5],是衡量油脂初级氧化程度的指标^[16]。贮藏期间山核桃油过氧化值随贮藏时间和温度的变化规律如图4所示。

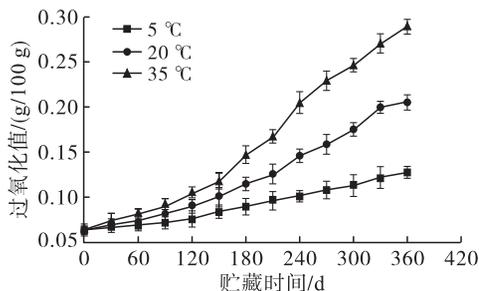


图4 山核桃油在贮藏期间过氧化值随贮藏时间和温度的变化规律

由图4可知,在5℃条件下,贮藏360 d后过氧化值仍远低于国标限值,这可能是由于低温氧化速度较缓慢。随贮藏温度升高,山核桃油过氧化值明显增加,20℃贮藏360 d时,过氧化值达到0.206 g/100 g,继续升高温度至35℃,过氧化值进一步增加,在300 d时已接近国标限值。35℃条件下,过氧化值增长速率分别是20、5℃的1.67、3.60倍,小于酸值的2.36、5.49倍,这表明酸值变化速率大于过氧化值变化速率。油脂氧化酸败与不饱和脂肪酸的双键氧化反应有关,热引发油脂自动氧化链式反应,促进自由基产生和氢过氧化物的分解和聚合,且温度升高氧化反应加快,进而加速油脂氧化酸败^[17-18]。

2.3 感官品质与理化指标相关性分析

酸值和过氧化值是衡量油脂品质的重要指标,油脂中游离脂肪酸含量累积达到2%时产生不良风味,同时油脂易发生自动氧化,产生小分子挥发性成分,影响产品感官品质^[19-20]。对山核桃油感官评分和酸值、过氧化值进行 Pearson 相关性分析,结果如表2所示。

表2 不同温度下山核桃油酸值、过氧化值与感官评分的 Pearson 相关系数

理化指标	5℃	20℃	35℃
酸值	-0.983	-0.962	-0.940
过氧化值	-0.987	-0.987	-0.990

由表2可知,不同温度下山核桃油感官评分与酸值、过氧化值的 Pearson 相关系数绝对值均大于0.9,呈现强相关性。因此,酸值和过氧化值可以作为衡量山核桃油品质变化的指标。随酸值和过氧化值升高,感官评分降低,品质下降。

2.4 山核桃油品质变化动力学研究

2.4.1 反应速率常数

食品在贮藏过程中品质变化一般遵循一级动力学反应规律,即反应速率常数与贮藏时间存在函数关系。山核桃油在贮藏过程中的酸值和过氧化值反应动力学参数如表3所示。

表3 山核桃油贮藏过程中酸值、过氧化值反应动力学参数

品质指标	温度/℃	K_b	R^2
酸值	5	0.003 4	0.960 7
	20	0.005 4	0.976 2
	35	0.007 5	0.986 4
过氧化值	5	0.001 8	0.984 0
	20	0.003 2	0.990 8
	35	0.004 4	0.988 9

注:酸值(KOH)和过氧化值初始值分别为0.21 mg/g、0.065 g/100 g

由表3可知,酸值和过氧化值的反应速率常数(K_b)随温度升高而增加,这表明温度越高,油脂氧化速率越快。所有拟合曲线的回归系数(R^2)均大于0.96,说明回归方程具有高拟合度,山核桃油酸值和过氧化值的变化符合一级动力学反应规律。

2.4.2 货架期预测

以不同温度下反应速率常数的对数值($\ln K_b, y$)为纵坐标,温度倒数($1/T, x$)为横坐标作图,得到斜率为 $(-E_a/R)$ 的直线,酸值和过氧化值对应的方程分别为 $y = -2\,262.5x + 2.469\,4$ 和 $y = -2\,561.4x + 2.926\,9$,对应的 R^2 分别为0.996 4和0.971 4,说明 $\ln K_b$ 与 $1/T$ 有很好的线性相关。根据拟合所得方程,计算 E_a 和 K_0 ,确定反应动力学模型,并计算得到山核桃油的酸值和过氧化值货架期预测模型,分别见式(4)和式(5)。

$$t = \frac{\ln B - \ln B_0}{11.82 \exp\left(-\frac{2\,262.5}{T}\right)} \quad (4)$$

$$t = \frac{\ln B - \ln B_0}{18.70 \exp\left(-\frac{2\,561.4}{T}\right)} \quad (5)$$

分别选取国标允许限值3 mg/g(酸值)和0.25 g/100 g(过氧化值)作为货架期终点指标值,利用货架期预测模型,计算山核桃油在不同贮藏温度下的货架期理论值。选取15、25℃和30℃贮藏温度,进行实测

值和预测值的对比分析,验证预测模型的准确性,结果如表4所示。

表4 山核桃油贮藏期间货架期预测值和实测值

品质指标	温度/℃	货架期/d		相对误差/%
		预测值	实测值	
酸值	15	542	524	3.4
	25	476	506	-5.9
	30	420	452	-7.1
过氧化值	15	525	507	3.6
	25	390	406	-3.9
	30	338	361	-6.4

由表4可以看出,本文建立的山核桃油的货架期预测模型计算值准确率在 $\pm 10\%$ 以内,因此本模型可用来预测5~35℃条件下贮藏的山核桃油货架期,具有实时、高效、准确的特点,为山核桃油品质控制提供了理论基础。

3 结论

本文研究了山核桃油在3个不同温度(5、20℃和35℃)下贮藏时感官品质和理化指标变化规律,结果表明,感官品质与酸值、过氧化值具有强相关性。随着贮藏温度升高,山核桃油的感官品质下降,酸值、过氧化值增加速率变快。5℃下贮藏的山核桃油酸值和过氧化值变化缓慢,感官品质变化较小,贮藏360 d时仍远低于国标限值,具有较好的品质;35℃下贮藏的山核桃油品质下降较快,贮藏前120 d与5℃和20℃的品质差异较小,随着贮藏时间的延长,差异逐渐明显,在300 d时接近了国标限值。

对不同温度下贮藏的山核桃油酸值和过氧化值进行分析,发现其变化符合一级反应动力学,结合Arrhenius方程对各指标进行拟合,并构建了山核桃油货架期预测模型方程,经验证实测值与预测值误差在 $\pm 10\%$ 以内,因此可通过酸值和过氧化值变化对5~35℃范围内贮藏的山核桃油的货架期进行预测。山核桃油品质变化还受到水分、氧气等因素的影响,因此实际应用中还应关注以上因素,结合预测模型方可计算出较准确的货架期。

参考文献:

[1] 杨惠思,赵科理,叶正钱,等.山核桃品质对产地土壤养分的空间响应[J].植物营养与肥料学报,2019,25(10):1752-1762.
[2] 乔雪,吴舒同,刘零怡,等.不同山核桃及其油脂品质对比分析[J].中国油脂,2017,42(1):139-143.

[3] 高军龙,赵美钰,李童,等.传统压榨山核桃油脂理化性质及脂肪酸组成分析[J].浙江农业科学,2022,63(11):2633-2635,2687.
[4] 李晴,陆胜民,王阳光,等.冷榨法和水酶法提取对山核桃油脂活性成分的影响[J].中国油脂,2022,47(2):23-27.
[5] 钟静,金宁,李浩杰.菜籽油在常温储存过程中品质变化的研究[J].粮食储藏,2012,41(4):39-41.
[6] 张友青,安啸,郑婷,等.贮藏温度对临安山核桃油脂品质和抗氧化活性的影响[J].浙江农业科学,2017,58(9):1549-1552,1558.
[7] ZHU Z W, LI Y, SUN D W. Developments of mathematical models for simulating vacuum cooling processes for food products: A review[J]. Crit Rev Food Sci, 2019, 59(5): 715-727.
[8] CORRADINI M G, PELEG M. Shelf life estimation from accelerated storage data[J]. Trends Food Sci Tech, 2007, 18(1): 37-47.
[9] LEBERT I, LEBERT A B. Quantitative prediction of microbial behaviour during food processing using an integrated modelling approach: A review[J]. Int J Refrig, 2006, 29(6): 968-984.
[10] 解超男.番茄红素对核桃油抗氧化作用的影响研究[D].乌鲁木齐:新疆农业大学,2017.
[11] 任斯忱,李沛生.花生仁与核桃仁贮藏货架期预测模型[J].食品科学,2012(14):290-295.
[12] 李燕杰,高新亮,甄成,等.植物油感官分析方法的研究[J].中国油脂,2008,33(1):68-71.
[13] 赵文革,高军龙,陈岳祥.核桃坚果贮藏期品质变化动力学模型及货架期预测[J].食品安全导刊,2018(3):140-144.
[14] 杨媛媛,王锐,张有林.贮藏条件对冷榨精炼核桃油脂氧化酸败的影响[J].食品与发酵工业,2019,45(1):159-164.
[15] 周拥军,郜海燕,陈杭君,等.贮藏温度对栝楼籽油脂酸败的影响[J].食品科学,2010,31(2):237-240.
[16] 秦小园,张建新,于修焯,等.紫外光谱法检测食用油过氧化值[J].食品科学,2013,34(12):199-202.
[17] 龙婷,林树真,林树红,等.基于不同贮藏温度下油茶籽油氧化模型的建立[J].中国粮油学报,2020,35(5):105-109.
[18] 王进英.油茶籽油热稳定性研究[D].长沙:中南林业科技大学,2017.
[19] 邓龙.菜籽油特征香气成分和营养物质组成的研究[D].南昌:南昌大学,2017.
[20] 秦南南.包装方式和贮藏温度对薄皮核桃品质的影响[D].乌鲁木齐:新疆农业大学,2021.