

充氮包装下榛子品质变化的动力学建模

王鹤腾, 董静

(哈尔滨商业大学, 哈尔滨 150028)

摘要: 探索了不同包装方式对榛子品质变化的影响, 结果表明充氮包装保鲜效果最好。建立了充氮包装下酸价、过氧化值随贮藏温度和时间变化的动力学模型, 以控制榛子在贮藏过程中的品质和货架期。结果表明, 随着贮藏时间的延长和贮藏温度的升高, 榛子的酸价和过氧化值不断增加, 普通包装增加最快, 充氮包装由于良好的保鲜性能而增长较慢。酸价、过氧化值对一级化学反应模型和 Arrhenius 方程具有很高的拟合精度。

关键词: 榛子; 动力学模型; 氧化酸败; 充氮包装

中图分类号: TB487; TB485.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)23-0049-04

Kinetics Modeling of Hazelnut Quality Change under Nitrogen Packaging

WANG He-teng, DONG Jing

(Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

Abstract: The effect of packaging method on hazelnut quality was discussed. The results showed that nitrogen packaging has the best preservative effects. Kinetic models of peroxide value and acid value at different storage time and temperatures were established to predict and control the quality and shelf life of hazelnut during storage. The results showed that the peroxide value and acid value of hazelnut increases with storage time and storage temperature; however, they increase slower because of good preservative performance of nitrogen packaging; the acid value and peroxide value has high fitting precision with the first order chemical reaction model and the Arrhenius equation.

Key words: hazelnuts; dynamic model; oxidative rancidity; nitrogen packaging

榛子果仁味美可口, 营养丰富, 是人们十分喜爱的坚果。榛子在储藏中受温度和空气中氧气的影响, 容易酸败, 产生哈味, 使其食用品质降低, 影响营养价值、口感、风味, 甚至会产生有毒物质丙二醛^[1]。榛子的酸败严重缩短了榛子的货架期, 影响了榛子的销售, 采用适当的包装方式提高其贮藏时间, 预测和控制其在贮存过程中的酸败, 建立榛子品质随储藏时间和温度变化的动力学模型, 可为实现科学地最大限度地保存榛子在贮存过程中的风味和营养价值提供理论依据。

目前, 国内外学者已经从包装方式、品质变化、货架期等方面对坚果进行了研究, 并对鱼丸、香菇、蛋糕的腐败等动力学模型作过一些研究^[2-5], 但榛子在贮藏中品质变化的动力学特性的研究较少。本实验针对不同包装方式下榛子的酸价和过氧化值指标进行试验。分析充氮包装下, 4 个贮藏温度(20, 30, 40, 50

℃)下榛子的酸价、过氧化值随贮藏时间变化的动力学规律。通过线性和非线性回归拟合, 分别建立榛子的酸价、过氧化值基于贮藏温度变化的动力学模型。

1 实验

1.1 材料

新鲜出厂榛子, PE 膜包装袋, 氮气, 脱氧剂。

1.2 方法

榛子仁油脂提取方法: 将榛子仁粉碎后装入锥形瓶中, 加入 50 mL 石油醚, 静置 1 d 后, 利用过滤瓶、漏斗和真空泵等仪器提取油脂。然后将提取出的油脂置于烧杯中, 放入 70 ℃ 的恒温水浴中加热。大约 4 ~ 5 h 后, 将烧杯取出, 放至分析天平上称重并记录, 然后继续放入水浴中加热。依此类推, 每隔 0.5 h 称重一次并记录数据, 至连续 3 次称重结果之间的差值

收稿日期: 2012-09-05

作者简介: 王鹤腾(1980-), 男, 吉林人, 硕士, 哈尔滨商业大学讲师, 主要研究方向为保鲜包装。

<0.01 g 为止。此时即可将烧杯取出,冷却至室温以后供实验用。

酸价的测定:称取 3~5 g 混匀的油样,置于锥形瓶中,加入 50 mL 中性乙醚-乙醇混合液,振摇使油溶解,温热促其溶解。冷至室温,加 2~3 滴酚酞指示剂,以氢氧化钾标准溶液滴定至出现微红色 30 s 不褪色,记下消耗的碱液。酸价按下列公式计算:

$$X = \frac{Vc \times 56.11}{m}$$

式中: X 为试样的酸价(以氢氧化钾计)(mg/g); V 为试样消耗氢氧化钾标准液溶液体积(mL); c 为氢氧化钾标准滴定液的实际浓度(mol/L); m 为试样质量(g);56.11 为与 1.0 mL 氢氧化钾标准滴定溶液(浓度为 1.000 mol/L)相当的氢氧化钾质量(g)。

过氧化值的测定:称取 2~3 g 混匀的油样(必要时过滤),置于 250 mL 碘瓶中,加 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液,使试样完全溶解。加入 1.00 mL 饱和碘化钾溶液,盖紧瓶盖,并轻轻振摇 0.5 min,然后在暗处放置 3 min。取出加 100 mL 水,摇匀,立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液(0.0020 mol/L)滴定,至暗黄色时,加 1 mL 淀粉指示液,继续滴定至蓝色消失,取相同量三氯甲烷-冰乙酸溶液、碘化钾溶液、水,按同一方法,做空白试验。

过氧化值按下列公式计算:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2)c \times 0.1269}{m} \times 100\%$$

式中: X_1 为试样的过氧化值(%); V_1 为试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积(L); V_2 为试剂空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积(L); c 为硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度(mol/L); m 为试样质量(g);0.1269 为与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液相当的碘的质量(g)。

1.3 方案

不同包装方式对榛子品质变化的影响:根据实验的要求,将 PE 薄膜制成 260 mm×150 mm 的包装袋。封口的热封温度为 150 °C,热封时间为 3 s。用天平对榛子进行定量,每袋榛子的净重为 110 g。在温度 60 °C,湿度 50% 的条件下,定期检测以下 4 种包装方式下榛子仁的酸价和过氧化值。

普通包装:新鲜出厂的榛子放入 PE 薄膜制成的包装袋中,封口。

真空包装:新鲜出厂的榛子放入 PE 薄膜制成的

包装袋中,用 DZQ400/2SA 多功能真空充气包装机进行包装,真空度为 -0.06 MPa。

脱氧包装:新鲜出厂的榛子放入 PE 薄膜制成的包装袋中,并放入市售的食品脱氧剂,封口。

充氮包装:新鲜出厂的榛子放入 PE 薄膜制成的包装袋中,用 DZQ400/2SA 多功能真空充气包装机充入 50% 氮气,封口。前期试验中,分别考察了充入 10%、25%、50%、60%、70%、80%、100% 氮气对榛子贮藏过程中酸价和过氧化值的影响,结果发现,充入 50% 氮气,榛子酸价和过氧化值变化最小(数据未列出),因此实验采取充入 50% 氮气的包装方式进行进一步研究。

温度对榛子品质变化的影响:将各组样品分别于 20、30、40、50 °C 的恒温箱中贮藏,定期检测榛子仁的酸价和过氧化值。

2 结果与讨论

2.1 包装方式和温度对榛子品质的影响

榛子属于高油脂食品,在贮存过程中易氧化变质。酸价是评价含油脂食品品质的一项重要指标。脂类分子经过光、热或脂酶的作用而被水解释放出游离脂肪酸,从而引起了酸价的升高,影响了油脂的稳定性^[6]。脂肪酸尤其是不饱和脂肪酸分解断裂产生的小分子化合物进一步氧化产生有机酸,是酸价升高的主要原因^[7]。过氧化值是衡量脂肪一级氧化产物的指标,表明脂肪受到氧化的初级程度,因此,测定酸价和过氧化值的高低,可判定榛子氧化变质的程度^[8]。

从图 1 和 2 可知,榛子在贮藏过程中酸价和过氧

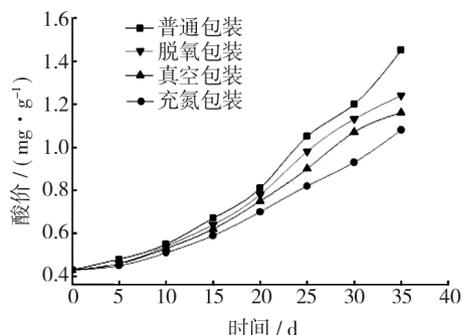


图 1 贮藏期间榛子酸价的变化

Fig. 1 Changes of acid value of hazelnut during storage

化值随贮藏时间的延长而增大;普通包装增长速度最快;充氮包装变化最为缓慢,因充氮包装方式在除氧

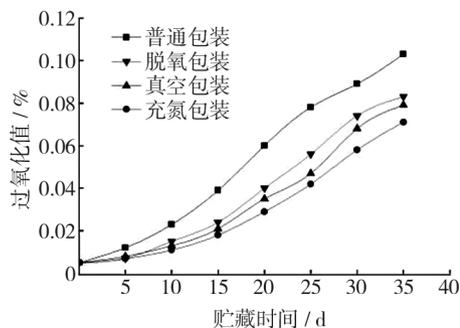


图2 贮藏期间榛子过氧化值的变化

Fig. 2 Changes of peroxide value of hazelnut during storage

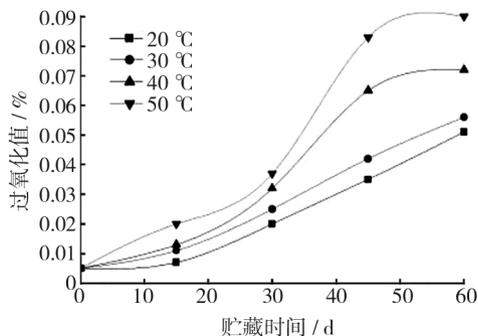


图4 不同温度下过氧化值随时间的变化曲线

Fig. 4 The peroxide versus time at different temperature

的同时充入了惰性气体氮气,防止袋外空气进入袋内,能够更好地阻止榛子油脂氧化酸败变质。

充氮包装时,不同温度下榛子酸价、过氧化值随存放时间变化的规律见图3和4。榛子的酸价和过氧

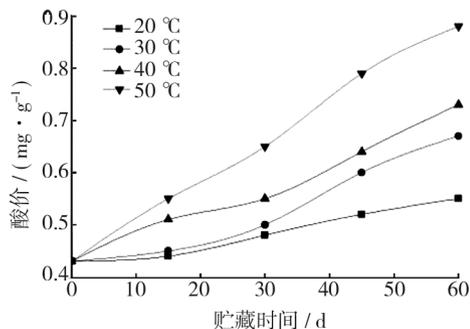


图3 不同温度下酸价随时间的变化曲线

Fig. 3 The acid value versus time at different temperature

化值的变化是随着贮藏期的延长呈现增加的趋势,并且贮藏温度越高,变化幅度也越大。

2.2 榛子品质动力学模型

大多数食品在储藏过程中,品质变化都遵循零级或一级反应动力学规律。反应方程为:

$$\ln \frac{A}{A_0} = kt$$

式中: A 为贮存 t 时间后酸价或过氧化值; A_0 为酸价或过氧化值的初始值; t 为贮存时间; k 为反应速度常数。

将实验测定的酸价和过氧化值分别取对数即时间(t)与 $\ln A$ 的数值进行线性回归分析,得到不同温度下的回归方程和对应的速率常数,见表1和2。

由表1和2可知,随着贮藏温度的升高,反应速率常数增大。温度对反应速度常数的影响见图5,6。

表1 不同温度下酸价速度常数拟合方程

Tab. 1 Fitting equation of acid value rate constant at different temperatures

温度/°C	线性回归方程	反应速率常数 K	回归系数 R^2
20	$\ln X = 0.00496t - 2.89611$	0.00496	0.92895
30	$\ln X = 0.00907t - 3.15894$	0.00907	0.91608
40	$\ln X = 0.01232t - 3.58915$	0.01232	0.94664
50	$\ln X = 0.01745t - 1.86594$	0.01745	0.93047

表2 不同温度下过氧化值速度常数拟合方程

Tab. 2 Fitting equation of peroxide value rate constant at different temperatures

温度/°C	线性回归方程	反应速率常数 K	回归系数 R^2
20	$\ln X_1 = 0.16t - 3.56287$	0.16	0.82527
30	$\ln X_1 = 0.17733t - 3.06583$	0.17733	0.90211
40	$\ln X_1 = 0.239t - 2.86432$	0.239	0.87069
50	$\ln X_1 = 0.313t - 2.17338$	0.313	0.83597

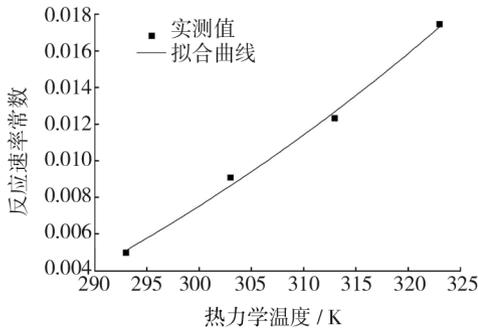


图5 酸价速度常数拟合曲线

Fig. 5 Fitting curve of acid value rate constant

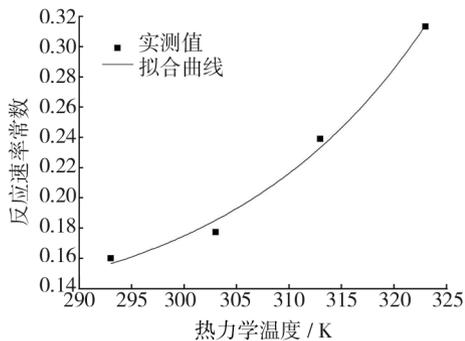


图6 过氧化值速度常数拟合曲线

Fig. 6 Fitting curve of peroxide value rate constant

反应速率常数遵循阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程:

$$k_B = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

式中: k_0 为指数前因子; E_A 为活化能(J/mol); R 为气体常数, $R=8.314 \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

不同温度下酸价的动力学模型:

$$k = 4.80018 \exp\left(-\frac{618.64}{RT}\right)$$

不同温度下过氧化值的动力学模型:

$$k = 1.1489 \exp\left(-\frac{160.98}{RT}\right)$$

所有回归方程的相关系数均大于 0.8, 表明方程较显著。

3 结论

榛子在贮藏过程中, 随时间和温度的增加酸败现象加重, 但充氮包装下酸败较慢, 可起到良好的保鲜效果。酸价、过氧化值的变化规律符合一级反应动力学模型。榛子贮藏过程中酸价、过氧化值反应速率常数用 Arrhenius 方程描述, 有较高的拟合精度。Arrhe-

nius 模型的建立可预测各贮藏温度下榛子品质变化速率常数, 为榛子充氮包装的应用提供理论依据。

参考文献:

- [1] 郝利平, 杨剑婷. 贮藏因素对核桃脂肪酶活性与油脂酸价的影响[J]. 农业工程学报, 2005, 21(5): 170-172.
HAO Li-ping, YANG Jian-ting. Effects of Different Storage Methods on Lipase Activity and the Acid Value of Oil in Walnut[J]. Transactions of The Chinese Society of Agricultural Engineering, 2005, 21(5): 170-172.
- [2] AGUAYO E, ESCALONA V. Quality of fresh-cut Tomato as Affected by Type of Cut, Packaging, Temperature and Storage Time[J]. European Food Research and Technology, 2004(3): 11-21.
- [3] 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.
XU Fang, LU Li-xin. Research Progress on the Oil Anti Oxidation Mechanism and Anti Oxidation Packaging of Fatty Food[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(6): 23-26.
- [4] 杨虎清, 吴峰华. 山核桃基于温度变化的贮藏寿命预测[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 274-278.
YANG Hu-qing, WU Feng-hua. Modeling of Lipid Oxidation and Storage Life Prediction of Walnut[J]. Food Science, 2010, 31(12): 274-278.
- [5] 王颖, 黄晓山, 王桂英. 常温下 MAP 对红松仁酸价的影响[J]. 包装工程, 2010, 31(3): 40-42.
WANG Ying, HUANG Xiao-shan, WANG Gui-ying. Effects of Modified Atmosphere Packaging (MAP) on Acid Value of Red Pine Nut at Room-temperature[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 40-42.
- [6] VANHANEN L P, SAVAGE G P. The Use of Peroxide Value as a Measure of Quality for Walnut Flour Stored at Five Different Temperatures Using Three Different Types of Packaging[J]. Food Chemistry, 2006, 99: 64-69.
- [7] 钱奕, 卢立新. 膜包装菜籽油光照加速试验的氧化指标研究[J]. 包装工程, 2012, 33(7): 13-16.
QIAN Yi, LU Li-xin. Study of Oxidation Index of Film Packaged Rapeseed Oil after Acceleration Light Test[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 13-16.
- [8] 支红波, 韩永生. 核桃仁的酸败及抑制[J]. 包装工程, 2006, 27(5): 22-24.
ZHI Hong-bo, HAN Yong-sheng. Study on Inhibiting of Walnut Rancidity [J]. Packaging Engineering, 2006, 27(5): 22-24.