

紫苏酱贮存期化学热力学动力学分析

王天元 哈尔滨学院 150086

T52 A

摘 要 紫苏子皮的防止油脂及食品氧化功能,为其广泛应用开辟了良好前景。本研究在实验基础上,用理论分析、计算方法阐明了其防腐作用的化学动力学规律,并指出了其应用的条件与动力学性质的关系。

关键词 紫苏子皮 防氧化 动力学研究

Abstract Perilla peel's property of lipid oxidation prevention and its application on other edible products opens up a new field for its extensive use. This study, based on experiments, expounded on the laws of chemical dynamics of oxidation prevention of perilla peel, by means of theoretical analysis and theoretical methods of calculation. Moreover, the study indicated also the correlation between the conditions under which perilla peel was used and its dynamic nature.

Key words Perilla peel Oxidization prevention Study of perilla dynamics

油脂的氧化可用加入抗氧剂的方法防止,但实际上这种防范是十分被动的,甚至会发生油脂的 POV 值并不升高,但油脂已失去食用价值,就此现象分析如下。

1 化学热力学分析

脂肪分子的特殊结构决定它的氧化是必然的。在脂肪的分子中,特别是不饱和脂肪酸的分子中,脂肪酸残基中含有不饱和键,暴露在空气中由于 O_2 的引发很容易导致其发生氧化作用。热、光及金属催化剂

等活性因素影响,使少量脂肪酸活化产生不稳定的游离基 $R\cdot$ 及 $H\cdot$, 它们可以重新组合成 RH 、 RR 、 H_2 、 H_2O 等而消失。但当有分子氧存在时,情况则不同了。游离基可以与 O_2 生成过氧化物游离基 $ROO\cdot$, 然后过氧化物游离基又与新的脂肪分子 RH 反应生成氢过氧化物 $ROOH$ 及新的游离基 $R\cdot$, 使链式反应得以传递,直到油脂完全变质。由此可见油脂的氧化是一个十分典型的热力学不可逆耗散结构。

耗散结构论是比利时科学家 I. Prigogine 等人经过几十年的努力创立的新型理论。耗散结构论认为:

哈尔滨市科委出国归国人员科学基金资助项目(项目代号 9581218001)

参考文献

- William J., Use of hypobaric conditions for refrigerated storage of meats, fruits and vegetables. Food technology, 1980, 3: 64 ~ 71.
- Neil H. M., Hypobaric transport and storage of fresh meats and produce earns 1977 IFT food technology industrial achievement award. Food Technology, 1979, 7: 32 ~ 40.
- Donald H. S., William F. R., Low pressure (Hypobaric) storage of limes. J. Soc. Hort Sci. 1976, 101(4): 367 ~ 370
- Kazuhisa Y., Arimitsu U., Akane O. Synthesis and properties of polyimide - clay hybrid films. J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 35(1): 2289 ~ 2294.
- Wen Jianye, Wilkes G.L. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol - gel approach. Chem Mater, 1996, 8(8): 1667 ~ 1681.
- 方胜等. 减压保鲜新技术研究与发展趋势. 粮油食品科技, 1999, 7: 28 ~ 29.
- 薛卫东等. 果蔬贮藏与保鲜. 电子科技大学出版社, 1995.
- 戎红仁等. 无机抗菌剂概述. 化学世界, 2000, 7: 339 ~ 372.
- 马文, 任运宏, 张敏编者. 蔬菜的贮存与保鲜. 金盾出版社, 1998 年.
- 王新宇等. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料制备及应用. 工程塑料应用, 1999(27), 2: 1 ~ 5.
- 杨勇等. 有机-无机纳米复合材料的研究进展. 上海交通大学学报, 1998(32): 131 ~ 133.
- 陈光明等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展. 高分子通报, 1999, 4: 1 ~ 8.
- 徐卫兵等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能. 中国塑料, 2000(4), 11: 28 ~ 30.
- 钟明强等. 纳米粒子在聚合物改性中的应用. 合成树脂及塑料, 2000, 17(6): 37 ~ 40.
- 李晓英. 抗菌剂及抗菌材料的应用. 中国塑料, 2001, 15(2): 68 ~ 70.
- 周维祥. 塑料测试技术. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- 李喜宏, 陈丽. 果蔬专用保鲜膜的研制与应用. 天津农业科学, 1999.

一个远离平衡态的开放体系, 通过与外界交换能量, 在一定条件下, 可能从原来无序状态转变为一种在时间、空间或功能上有序的状态。形成的新的有序结构是靠不断耗散物质和能量来维持的, 称为耗散结构。

热力学第二定律告诉我们: 自发过程总是使体系朝混乱度最大的方向进行的, 相反方向—从无序状态向有序状态的转化是不可能的。但这个结论只是从孤立体系中以及在偏离平衡不远的条件下总结出来的, 而耗散结构是在远离平衡态的条件下出现的。在一个开放体系中, 除了要考虑体系内部的熵外, 还必须考虑体系与外界熵的交换。开放体系的总熵变:

$$dS = d_iS + d_eS$$

式中 d_iS 是不可逆过程引起的熵产生, 简称熵产, $d_iS \geq 0$, 此值不可能为负。 d_eS 是体系与外界环境进行物质和能量交换时引起的熵流, 它可正、可负、也可为零。对于孤立体系:

$$d_eS = 0 \quad dS = d_iS \geq 0$$

这就是热力学第二定律的数学表达式。它告诉我们: 孤立体系的熵永不减少, 体系只能由有序趋向无序。

从熵增原理来讲, 油脂靠导入低熵物质 O_2 、少量的热能、光能来维持耗散结构运行。随着过氧化物的生成, 脂态分子结构不断变化分解, 油脂分子不断变成醛、酮、醇等小分子物质, 使脂肪相对有序的结构变

成无序状态, 体系的混乱程度增加, 熵值增大, 当体系总熵达到最大 S_{max} 时, 耗散结构瓦解, 油脂食品失去食用价值。所以从熵增的理论来看待油脂氧化, 应该设法控制熵增的速度, 使其有序的结构尽可能长久保持。如果在油脂中加入抗氧化剂, 破坏游离基或使游离基相结合终止链反应, 虽然使游离基的数量减少, 但并没有真正意义地减少熵增的速度。没有破坏游离基产生的条件, 甚至会促进这种油脂分解出游离基, 而加速耗散结构的崩溃。这就能解释为什么在加入抗氧化剂的有些情况下, 虽然油脂的 POV 值并不增加, 但油脂已失去食用价值的现象。

油脂的氧化是必然的, 耗散结构由有序到无序状态是不可逆转的, 要控制耗散结构的崩溃最好的方法是控制低熵物质 O_2 、热、光能的导入, 而控制 O_2 、热、光能完全可以从食品的储存条件着手解决。即控制储存的温度及包装材料的透光、隔绝空气中的氧气等。

2 化学动力学分析

油脂食品质量劣变的程度取决于氧化反应进行的速度和时间。反应速度受温度的制约, 即氧化速度是温度的函数, 温度越高品质下降速度越快, 但由于油脂食品的种类不同, 脂肪结构化学成分等影响因素的不同, 各种油脂劣变的速度与温度的关系并不相同, 依 Arrhemins 方程:

表 1 50℃普通包装紫苏酱 POV 变化规律

时间(d)	0	4	8	10	12	14	16	18	20
POV(meq/kg)	7.59	11.70	15.90	18.50	21.40	25.10	30.00	35.10	40.57
时间(d)	22	24	26	28	29	30	31	32	
POV(meq/kg)	47.33	55.83	65.12	75.01	82.13	88.73	96.12	101.93	

POV 与 t 关系式 $\lg(\text{pov}) = 0.03387t + 0.934$ 相关系数: $r = 0.9475$ $Q_{30} = 31.47$ $K_{50} = 0.078$

表 2 60℃普通包装紫苏酱 POV 变化规律

时间(d)	0	4	8	10	12	14	16
POV(meq/kg)	7.93	12.89	20.10	23.97	30.00	40.76	51.73
时间(d)	18	19	20	21	22	23	
POV(meq/kg)	63.07	70.38	77.30	87.32	97.38	107.43	

Pov 与 t 关系式 $\lg(\text{pov}) = 0.0473 + 0.921$ 相关系数 $r = 0.8739$ $Q_{50} = 22.90$ $K_{60} = 0.1090$

表 3 50℃特殊包装紫苏酱 POV 变化规律

时间(d)	0	4	12	20	24	26	30
POV(meq/kg)	8.65	10.73	16.98	26.78	34.00	37.46	46.90
时间(d)	34	38	39	40	41	42	43
POV(meq/kg)	60.20	74.80	80.06	83.76	88.70	95.20	100.60

POV 与 t 关系式: $\lg(\text{POV}) = 0.02478t + 0.937$ 相关系数: $r = 0.8973$ $Q_{50} = 42.9$ $K_{50} = 0.057$

表4 60℃特殊包装紫苏酱 POV 值变化规律

时间(d)	0	4	8	12	16	20	21	22	23	24	25	26
POV(meq/kg)	8.89	13.18	18.98	28.13	41.38	61.38	67.04	76.15	81.66	88.18	98.90	109.13

POV 与 t 关系式: $\lg(\text{POV}) = 0.04187t + 0.949$ 相关系数: $r = 0.923$ $Q_{60} = 25.10$ $K_{60} = 0.0964$

表5 两种包装保质期天数比较

包装	温度℃				
	0	10	20	30	40
普通包装(d)	167.4	119.8	85.8	61.4	44.0
特殊包装(d)	589.1	349.1	206.7	122.4	72.5

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \lg k = -E/2.303RT + \lg A$$

式中 K: 反应速度常数 A: 频率因子 E 活化能
R: 气体常数 T: 反应温度

Arrhenius 方程定量地描述了温度与反应速度的关系。采用若干个温度梯度进行加速氧化实验, 再通过回归计算, 测定不同的温度下的反应速度常数, 以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图得直线方程, 直线的斜率为 $-E/2.303R$, 这样可以求出活化能 E。既若想使 K 降低, 应该降低反应的活化能 E, 而将 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图的直线外推到室温就可以求出室温时的反应速度常数。

通常用 Q_{10} 表示食品劣变速率对温度的敏感性。

$Q_{10} = K_{T+10}/K_T$ Q_{10} 为温度下降 10℃ 食品品质保持的时间比原来延长的倍数, 即:

$Q_{10} = K_{T+10}/K_T = Q_T/Q_{T+10}$ Q_T 、 Q_{T+10} 、分别为 T 和 T+10 温度时食品的贮存期, 若温差不是 10℃, 而是任意数, 则有:

$$Q_{10}^{T_1-T_2/10} = Q_{T_1}/Q_{T_2}$$

已知温度 T_2 下的贮存期 Q_{T_2} , 就可以求出预测温度 T_1 下的贮存期, 即:

$$Q_{T_1} = Q_{T_2} \times Q_{10}^{\Delta T/10}$$

油脂的氧化反应在化学动力学上属于一级反应, 在某一温度下以过氧化值表示反应速度, 反应方程式为:

$$-d(\text{pov})/dt = k(\text{pov})$$

$$\text{积分: } \lg(\text{pov}) = kt/2.303 + \lg(\text{pov})$$

其中 (pov)₀ 为反应起始的空白过氧化值, meq/kg pov 为某 T 温度时油脂的过氧化值, meq/kg $\lg(\text{pov})$ 对 T 作图, 得直线, 直线的斜率可求出 K, 用这种方法可以求出 T、T+10 两个温度的 K_T 、 K_{T+10} 及 Q_T 、 Q_{T+10} , 进而求出 Q_{10} 及任意温度时的贮存期 Q_x 。

3 各种储存方法对贮存期的影响实验

3.1 实验方法

强化氧化实验法: 将紫苏子洗净、烘干、炒熟, 用胶体磨磨成 100 目以下的酱状物。分测不同温度及不同时间紫苏酱在不同储存条件下的 POV 值。POV 测定采用 GB5009.37~96

3.2 实验条件;

3.2.1 普通玻璃瓶包装, 紫苏酱中添加 1%、成熟度为 40 的蜂蜜。

3.2.2 用棕色玻璃瓶包装, 紫苏酱中添加 1% 蜂蜜, 再用蜂蜜 5mm 封口。

4 实验数据

见表 1~表 5

5 结果与讨论

普通包装: $Q_{10} = K_{60}/K_{50} = 1.379$

特殊包装: $Q'_{10} = K'_{60}/K'_{50} = 1.689$

由两组数据可知, 贮存温度及包装条件对紫苏酱的保质期影响很大, 而温度 T 仍然是最主要的影响因素。

热、光、氧气、金属离子催化剂是造成不饱和脂肪酸氧化酸败的主要因素。本实验因条件的限制未能测定氧气(空气中氧)及紫外光对脂肪氧化的影响, 从理论上分析, 氧应是造成脂肪氧化的最主要因素。所以还应再做些细致深入的工作。另外, 实验值中低温数据与实验有误差, 即实际的低温保质期比理论值要长。这是由于不饱和脂肪酸氧化的特征曲线而决定。

油脂的氧化除上述因素之外, 还有一个非常重要的因素——水分活度的影响, 实验证明, 水分活度很小的变化, 都会导致油脂氧化程度发生极大的变化。其影响程度甚至要超过本文中讨论的几种。这方面的问题, 将在其他论文中讨论。

紫苏子,唇形科植物紫苏 *Perilla frutescens* (L.) Britt. 的干燥成熟果实,富含不饱和脂肪酸,对于预防心脑血管疾病,癌症及糖尿病,有十分明显的效果。最新研究结果表明,紫苏子对过敏性疾病及炎症也有很好的效果。将紫苏子加工成酱,制成保健食品,如果能有效的解决不饱和脂肪酸的氧化问题,无疑给人们提供了一种预防疾病的良好保健食品。

参考文献

- 1 王盛良. 微波技术在防止月饼霉变中的应用, 食品科学, 1996, (8): 31.
- 2 张逸珍. 动力学方法在谷物食品贮存期预测上的应用. 食品科学, 1996, (7): 60.
- 3 高月英. 耗散结构论简介中的几个要点. 大学化学, 1997, (2): 13.
- 4 车 晶. 植物性食品贮藏的热力学分析. 食品科学, 1996, (12): 15.
- 5 王 晶. 紫菜油的应用和提取食品科学, 1996, (6): 59.
- 6 黄显慈. 几种酚酸类化合物是猪油的有效抗氧化剂. 广州食品工业科技, 1994, (1): 58.
- 7 魏志华. 三种食品油对大鼠血脂、血小板功能及生物膜脂质过氧化物的影响, 中国公共卫生学报, 1994, (3).
- 8 王永奇. 紫苏油抗过敏及炎症的研究. 中草药, 2001, 32 (1): 83.
- 9 Horteg M G L, Hollman P C H, Katan M B Agric Food chem. 1992, (40): 2383 ~ 2397.
- 10 Takasi Met J Agric Food chem. 1997. (45): 1819.

几种抗氧化剂对核桃油抗氧化性能的研究

赵声兰 李涛 蔡绍芬 陈朝银 昆明理工大学生物与化工学院 650051

T52 A

摘 要 用 schaal 烘箱法研究了几种不同的抗氧化剂及增效剂对核桃油的抗氧化性能, 结果表明: 特丁基对苯二酚 (TBHQ) 的抗氧化性能最好, 抗坏血酸和柠檬酸均是 TBHQ 和 BHT (2, 6-二叔丁基对-甲酚) 的良好增效剂, 二者都能显著提高 TBHQ 和 BHT 的抗氧化性能. 选用 TBHQ 和柠檬酸复合, TBHQ 与抗坏血酸复合作为核桃油的抗氧化剂, 可使核桃油在 20℃ 下的贮藏时间从 1.9 个月分别延到 19.9 个月和 25.9 个月. 研究结果还表明效果较好的抗氧化剂与效果较差的抗氧化剂复合时具有牵制作用.

关键词 核桃油 抗氧化剂 抗氧化性能 贮藏时间

Abstract The antioxidative activity of several antioxidants and synergist in walnut oil was studied by schaal oven-storage test. The result showed. TBHQ was of the strongest antioxidative activity and Vitamin C or citric acid was a good synergist for TBHQ and BHT. When TBHQ added with vitamin C or citric acid was used in the oil, the shelf-life of the oil could be prolonged to 25.9 months or 19.9 months respectively.

Key words Walnut oil Antioxidant Antioxidative activity Storage time

核桃又名胡桃, 学名 *Juglans regia*, 英文名 walnut, 属胡桃科植物. 核桃仁营养丰富, 含有蛋白质 15%, 脂肪 60% 和维生素 E 43mg/100g. 核桃仁所含的脂肪中不饱和脂肪酸达 90%, 亚油酸 64%, 同时还含有丰富的亚麻酸、油酸, 必需脂肪酸 (EFA) 的含量达 75%^[1]. 不饱和脂肪酸, 特别人体必需脂肪酸、亚油酸、亚麻酸的富集, 对降低人体血清中的胆固醇, 防止动脉粥样硬化、冠状动脉硬化和血栓形成具有积极的作用, 同

时还具有助消化、补气血功效^[2], 因此以核桃仁提炼的核桃油清香味美, 是一种珍贵的营养保健油, 具有较强的滋补作用. 在经济发达的国家视核桃油为保健专用油, 近年在国际食用油市场上价格是普通大豆油和菜子油的十几倍, 且供不应求^[3]. 但由于核桃油富含不饱和脂肪酸, 核桃油在加工、贮藏及销售过程中极易出现脂肪的氧化哈败, 不仅降低油脂的风味、营养, 缩短了保质期, 使油的质量受到严重影响, 而且产生的