

柑橘类果汁货架期研究进展

刘春芝^{1,2}, 许洪高², 李绍振², 高彦祥^{1,2,*}

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083;

2. 北京汇源饮料食品集团有限公司研发中心, 北京 101305)

摘要: 柑橘类果汁货架期是衡量柑橘类果汁质量稳定性的一个重要指标。文中从柑橘类果汁的包装材料、加工工艺、流通环境等方面系统介绍和分析柑橘类果汁货架期的研究进展, 并概括柑橘类果汁的质量损失方程及货架期预测模型。最后分析目前研究存在的不足, 为今后柑橘类果汁货架期研究提供参考。

关键词: 柑橘类果汁; 货架期; 品质; 影响因素; 预测模型

Research Progress in Shelf Life of Citrus Juice

LIU Chun-zhi^{1,2}, XU Hong-gao², LI Shao-zhen², GAO Yan-xiang^{1,2,*}

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. R&D Center, Beijing Huiyuan Beverage and Food Group Co. Ltd., Beijing 101305, China)

Abstract: Shelf life is an important indicator for the quality and stability of citrus juice. The research progress in the shelf life of citrus juice is systemically introduced and analyzed on the basis of packaging materials, manufacturing processes and environmental factors. Quality loss modeling and predictive shelf life modeling of citrus juice are also summarized. Finally, the future development trends of shelf life prediction of citrus juice are proposed and the corresponding limitations are discussed.

Key words: citrus juice; shelf life; quality; factors; models

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)13-0292-07

1975年, Gacula等将工程产品失效的概念引入食品领域, 认为食品品质随时间推移而下降, 并最终降到人们不可接受的水平, 这种现象称为食品失效, 失效时间对应着食品的货架寿命^[1-2]。

食品的货架寿命又称食品的货架期, 指规定贮藏条件下, 保持食品品质及最佳食用价值的期限^[3]。在货架期内, 食品的感官特性、物理特性、营养成分、安全性都符合产品标准; 一旦超过了这个期限, 食品的某些感官特性(如色、香、味等)就有可能起变化, 营养价值也随之降低。

目前国内外法规对果汁货架期的制定没有明确规定。市场上绝大多数果汁的货架期都定为常温下12个月, 冷链果汁的货架期定为0~5℃条件下21d或者30d。目前生产厂商是基于微生物指标、品质、分销效率等因素确定果汁的货架期, 有关果汁货架期系统、科学地研究目前只能从不同研究个案中进行分析、归纳与总结。

柑橘类果汁因其优美的色泽、口味和丰富的营养, 是最受欢迎的果汁产品之一^[4-6]。柑橘类果汁按原料可分为甜橙汁、葡萄柚汁、柠檬汁、温州蜜柑汁等多种类型, 其中甜橙汁占柑橘类果汁总量的95%左右^[7]。柑橘类果汁在加工贮藏过程中易发生酶促褐变、非酶褐变等一系列的生化反应, 从而影响其商品价值。本文从影响柑橘类果汁货架期的包装材料、加工工艺、流通环境等方面综述柑橘类果汁货架期的研究进展, 并对影响其货架寿命的预测模型进行论述, 以有助于柑橘类果汁生产加工、贮藏、流通等环节中的品质稳定, 满足消费者对食品安全、新鲜、营养的更高要求。

1 货架期柑橘类果汁品质的影响因素

食品货架期的影响因素较多, 形成机理与相互关系也较为复杂, 在此期限内, 食品的所有指标都应符合标签上或产品标准的规定^[8]。货架期柑橘类果汁品质的影响因素可分为内因和外因两大类。内因是柑橘类果汁

收稿日期: 2011-06-03

基金项目: 国家“863”计划项目(2010AA10Z301)

作者简介: 刘春芝(1979—), 女, 工程师, 硕士研究生, 研究方向为果蔬贮藏与加工。E-mail: chunzhiliu161@sohu.com

*通信作者: 高彦祥(1961—), 男, 教授, 博士, 研究方向为功能食品与果蔬非热加工技术。E-mail: gyxcau@126.com

的组成成分、pH 值、总酸、可溶性固形物含量、溶解氧、微生物数量、酶类和潜在的生物化学反应等；外因是指柑橘类果汁在加工、贮藏、销售等环节所经历的外界因素，包括包装材料、加工工艺、环境因素等。内因是柑橘类果汁内在固有的属性，而对于既定的研究体系，外因成为影响其货架寿命的主要因素。

1.1 包装材料

果汁饮料产品的包装材料有玻璃瓶、纸铝塑复合材料、金属罐(三片、两片)、聚合塑料(聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯)等。不同包装材料的透氧率、透光性、阻湿性等都不相同，从而影响柑橘类果汁的货架期，但也与其所处的环境有关。上述包装材料，因自身分子结构和加工工艺及所用助剂不同而表现出较大差异。因此，选择适合柑橘类果汁产品的包装材料尤为重要，合适的包装材料不仅有效保持柑橘类果汁质量稳定性，还能有效延长产品的货架期^[9]。

李绍振等^[10]研究发现 4 种聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料瓶对 100% 橙汁颜色的保护作用从优到劣依次为：多层 PET 瓶>内涂层 PET 瓶>含吸氧剂 PET 瓶>普通 PET 瓶。并对普通 PET 瓶、含吸氧剂 PET 瓶、多层 PET 瓶和内涂层 PET 瓶的通透性进行检测，透氧率分别为 4.4、0.8、0.3cm³/(m²·24h)和 0.4cm³/(m²·24h)，透 CO₂ 率分别为 8.0、1.9、1.0cm³/(m²·24h)和 1.3cm³/(m²·24h)。结果表明，3 种具有阻隔性能的 PET 材料在通透性方面尤其是透氧性均比普通瓶要高出 5~12 倍，且都随着贮藏温度的升高阻隔性降低。

Ros-Chumillas 等^[11]从 VC 降解、微生物变化、色泽、溶解氧及感官方面比较研究了玻璃瓶、单层和多层 PET 瓶装橙汁的品质及货架期，发现单层 PET 瓶相比于玻璃瓶和多层 PET 瓶对 VC 的保持率差；VC 的初始浓度约为 42mg/mL，以 VC 含量为 20mg/100mL 作为货架寿命结束指标预测其货架期，玻璃瓶和多层 PET 瓶贮藏在 4℃ 货架期超过 300d，贮藏在 25℃ 货架期为 250d，然而普通的单层 PET 瓶贮藏在 4℃ 货架期大约为 180d，贮藏在 25℃ 货架期最多为 160d。并研究得出橙汁装在含有氧清除剂、顶空充氮并铝箔封口的单层 PET 瓶中贮藏在 4℃ 货架期可以超过 9 个月，25℃ 货架期将近 8 个月。

Zerdin 等^[12]研究用乙烯与乙烯醇共聚物/流延聚丙烯薄片(18μm/22μm)制成的氧阻隔材料包装袋和用乙烯与乙烯醇共聚物/氧清除剂薄膜/流延聚丙烯薄片(18μm/21μm/22μm)制成的氧清除材料包装袋(两种包装袋的接触总表面积都为 172cm²)的橙汁贮藏期间 VC 含量变化时，发现氧清除材料包装可以通过从果汁和顶空部分清除氧气来延长橙汁的货架期。研究中以 25mg/100mL 作为可接受的最低 VC 含量，氧清除材料包装的橙汁贮藏在 25℃ 货架期为 288d，而氧阻隔材料包装的橙汁货架期为 126d。

意大利 SIPA 公司专为 PET 开发出一种新型阻隔性的蘸涂物料，其商品名为 Smart Coat。据该公司介绍，0.5L 普通 PET 瓶经过蘸涂工序之后，所包装商品的货架寿命长达 1 年，而未经蘸涂 PET 瓶的商品货架寿命只有 7 周^[13]。

纸铝塑复合包装材料常用的为 6 层结构：聚乙烯层/纸板/聚乙烯层/铝箔/黏性塑料/聚乙烯层^[14]。国内用于果汁饮料的纸铝塑复合包装材料常见的有利乐包装和康美包等。从国外对纸铝塑包装橙汁的研究现状来看，纸铝塑包装明显优于 PET 包装。无菌冷装填利乐包橙汁在室温贮存 6 个月，色泽无明显变化，4℃ 贮存 11~12 个月色泽无明显变化^[15]。2005 年，Rodushin 等^[16]对 1L 利乐 5 层无菌纸铝塑包装橙汁于 23℃ 贮藏 1 年期间铝元素的迁移情况进行了研究，发现在贮藏期铝元素的浓度无明显变化。

以铝制两片罐和马口铁三片罐为代表的金属包装材料也是果汁饮料使用较为广泛的包装材料^[17]。但是近些年国内外对货架期金属罐装柑橘类果汁的品质研究较少。1988 年，Ewaidah^[18]对贮藏 12 个月的金属罐包装橙汁的物化性质、感官性质等进行了研究。结果发现室温 33℃ 贮存 12 个月的橙汁 VC 损失为 37.7%，感官接受度为轻微不喜欢。

选择合适的包装材料对于延长柑橘类果汁的货架期有很重要的意义。采用纳米材料包装、无菌包装及对氧和光有高阻隔性的包装等新型包装技术以延长柑橘类果汁的货架期是发展趋势^[19-21]。2010 年，Emamifar 等^[22]研究发现含有纳米银粒子和纳米氧化锌粒子的低密度聚乙烯材料的抗菌包装可以保存和延长 4℃ 鲜橙汁的货架期为 28d。2007 年，肖慧等^[23]提出采用光电、温敏、湿敏、气敏等功能材料、包装材料复合而成的智能包装材料可以识别和显示包装微空间的温度、湿度、压力以及密封的程度、时间等一些参数。这对需要长期贮藏的包装产品具有潜在的应用前景。

1.2 加工工艺

一般来说，柑橘类果汁生产加工工艺主要包括均质、杀菌、灌装等工艺。下面就柑橘类果汁均质、杀菌及装填工艺对其货架期品质的影响介绍如下。

1.2.1 均质工艺

Maresca 等^[24]将多级高压均质处理应用于接种了酵母菌、乳酸菌和大肠杆菌的果汁(橙汁、红橙汁和菠萝汁)中，均质压力范围 50~250MPa，均质级数从 1~5 级，入口温度为 2~20℃，研究结果发现 150MPa 条件下 3 级均质可以有效的延长果汁货架期，4℃ 条件下维持果汁的感官货架期为 28d 以上。

Betoret 等^[25]研究了鲜橙汁在均质压力为 0、5、10、15、20、25、30MPa 条件下粒度分布、色泽及类黄酮

含量,结果发现均质压力影响鲜橙汁的粒度分布和色泽,而不影响类黄酮含量,当贮藏5个月后橙汁中橙皮苷含量发生变化,综合考虑对粒度分布和色泽的影响,为了延长货架期选择均质压力为20MPa较佳。

2010年,Suárez-Jacobo等^[26]对超高压均质(单级均质压力为100、200、300MPa,入口温度为4℃和20℃)苹果汁的微生物货架期进行了初步研究。结果发现200MPa以上超高压均质处理的果汁货架期为4℃贮藏条件下60d以上,在该贮藏期限内没有发现微生物增殖。

1.2.2 杀菌工艺

果蔬汁中存在大量微生物和酶。加工过程中的杀菌工序主要是通过杀灭微生物、钝化果胶分解酶和抗坏血酸氧化酶等以保持果汁的品质。一般果汁的杀菌方式可分为热力杀菌和非热力杀菌两大类。果蔬汁杀菌技术以热力杀菌为主^[27],但由于果蔬汁特别是以风味和抗坏血酸为主要特色的柑橘类果汁对热极为敏感,过度加热易使风味和维生素受到破坏和损失。为了最大限度地保持柑橘类果汁的品质和延长货架期,柑橘类果汁杀菌的工艺参数(加热时间和温度)需要减少到最低限度,最少加工的概念已逐渐被生产者所接受,进而推动了非热力杀菌技术的应用研究与开发。

1.2.2.1 热力杀菌

热力杀菌按杀菌温度的高低可分为低温杀菌($\leq 100^{\circ}\text{C}$)、高温杀菌($> 100^{\circ}\text{C}$)、超高温杀菌($> 130^{\circ}\text{C}$):低温杀菌主用适用于 $\text{pH} \leq 4.5$ 的酸性食品及采用强加热处理会明显导致品质降低的食品;高温杀菌和超高温杀菌主要应用于 $\text{pH} > 4.5$ 的低酸性食品的杀菌。

热力杀菌按杀菌程度的强弱可分为巴氏杀菌($\leq 100^{\circ}\text{C}$)和商业杀菌($> 100^{\circ}\text{C}$)^[28]。巴氏灭菌法(pasteurization)亦称低温杀菌法,是一种利用较低的温度既可杀死病菌又能保持物品中营养物质风味不变的杀菌方法,现在常被广义地用于定义需要杀死各种病原菌的热处理方法。柑橘类果汁pH值在4.5以下,且其风味和所含丰富的VC等对热很敏感,目前国内外研究柑橘类果汁热力杀菌较多的是巴氏杀菌($\leq 100^{\circ}\text{C}$)。

Ros-Chumillas等^[11]研究无菌PET包装的橙汁品质和货架期时将乳酸菌和酵母菌作为微生物指标进行监测,发现对于巴氏杀菌无菌充填的橙汁而言微生物指标不影响其货架期。Bull等^[29]研究夏橙汁微生物货架期发现,巴氏杀菌(65°C 、1min)的橙汁货架期为贮藏于4℃时4周和10℃时14d,而经高压处理(600MPa、20℃、60s)的橙汁货架期为4℃时12周和10℃时8周。

柑橘类果汁传统上采用巴氏杀菌来延长货架期,但是这种处理工艺会造成营养成分损失和抗氧化活性降低。Igual等^[30]对贮藏期间西柚汁中类黄酮变化进行研究,发现在-18℃冷冻条件下贮藏2个月鲜榨西柚汁的

总类黄酮损失率为25%,而常规巴氏热处理(80°C 、11s)和微波热处理(900W、 80°C 、30s)总类黄酮损失率分别为19.21%和12%。研究表明微波热处理也是延长柑橘类果汁货架期的热力杀菌技术之一。

1.2.2.2 非热力杀菌

非热力杀菌是在常温或较低温度下对食品进行杀菌,弥补了热杀菌的不足,可最大限度地保持食品功能成分的生理活性及原有的色、香、味及营养成分,是一种安全、高效的杀菌方法^[31]。非热杀菌主要包括物理杀菌和化学杀菌。目前国内外研究较多的物理杀菌主要有:高密度 CO_2 杀菌、高压脉冲电场杀菌、超高压杀菌、超声波杀菌等。化学杀菌主要是指在食品中通过添加抑菌剂和防腐剂达到抑菌或杀菌目的。下面简要介绍几种常见的非热力杀菌方法对于柑橘类果汁货架期的影响:

1) 高密度 CO_2 杀菌

高密度 CO_2 加工技术是一项新的延长柑橘类果汁货架期的技术,与巴氏杀菌法相比,高密度 CO_2 杀菌不会影响柑橘类果汁的风味,对微生物和酶有较好的杀灭效果,同时能很好的保留其风味、色泽和营养成分。刁恩杰等^[32]研究新鲜的橙汁在温度 37°C 、压力60MPa的高压 CO_2 中处理9min后,在4℃和15℃条件下分别贮藏84d和56d,VC含量保持在80%以上,颜色变化不明显。

Fabroni等^[33]研究高密度 CO_2 加工技术处理的血橙汁品质时,发现高密度 CO_2 加工技术可以较好的保持血橙汁的理化、营养特性及感官特性,在冷链销售模式下能保证其货架期为20d。

2) 高压脉冲电场杀菌

Cortes等^[34]研究比较了高压脉冲电场处理的橙汁与巴氏杀菌处理的橙汁在冷藏期间颜色变化,发现巴氏杀菌处理的橙汁总色差值(ΔE)比高压脉冲电场处理的橙汁 ΔE 高。这一点是选择高压脉冲电场来延长柑橘类果汁货架期的原因所在。

2006年,Rivas等^[35]对高压脉冲电场和巴氏杀菌的橙胡萝卜复合果蔬汁物化特性进行比较时,发现高压脉冲电场处理($25\text{kV}/\text{cm}$ 、 $280\mu\text{s}$)的果蔬汁贮藏于2℃货架期为4周,并且感官特性、风味、总酸和浊度相比于巴氏杀菌更接近于未处理的果蔬汁。

3) 超高压杀菌

采用超高压技术在400~600MPa的压力下,能杀死果汁中几乎所有的细菌、霉菌和酵母菌。

研究发现,相对于传统的热杀菌,超高压处理能够较好的保持果蔬汁的营养成分、色泽和口感,对番茄汁等甚至有改善色泽的作用^[36]。蒋和体等^[37]研究了超高压杀菌(400MPa、 40°C 、4min)与热力杀菌(90°C 、1min)

处理对橙汁品质的影响,发现超高压杀菌对橙汁色泽参数的影响程度较小;超高压杀菌处理的橙汁主要成分的下降普遍低于热力杀菌处理的橙汁,热力杀菌橙汁VC损失率为4.85%,而超高压杀菌处理后VC损失率为3.35%。

2003年, Polydera等^[38]研究比较了传统巴氏杀菌(80℃、30s)和高压处理(500MPa、35℃、5min)的采用聚丙烯瓶和直立袋包装的浓缩还原橙汁在不同贮藏温度过程中VC降解动力学和货架期,得出不同包装的橙汁高压处理相比于巴氏杀菌都可以成功的延长货架期。基于VC降解程度判定的货架期,聚丙烯瓶包装橙汁的货架期高压处理比巴氏杀菌处理15℃延长2d, 0℃延长32d;而直立袋包装的橙汁货架期高压处理比巴氏杀菌处理15℃延长12d, 0℃延长40d。

2005年, Polydera等^[39]研究高压处理(600MPa、40℃、4min)和巴氏杀菌(80℃、60s)的脐橙汁货架期发现,选定将VC降解率50%作为判断货架寿命结束指标时,在贮藏温度为0、5、10、15、30℃条件下,预测高压处理的橙汁货架期分别为187、109、64、39、9d,而巴氏杀菌橙汁货架期分别为88、58、39、26、9d。当选定平均得分5分作为口味可接受度的下限时,在贮藏温度为0、5、10、15、30℃条件下,预测其感官货架期,高压处理的橙汁货架期分别为147、89、55、35、10d,而巴氏杀菌橙汁货架期分别为111、66、40、24、6d。

4) 超声波杀菌

2009年, Tiwari等^[5]分别以VC含量为25mg/100mL和20mg/100mL作为货架寿命结束的判定依据,预测10℃贮藏下超声波处理过的橙汁货架期为27d和38d,而经热杀菌(98℃、21s)的橙汁货架期为13d和19d。

Walking-Ribeiro等^[40]将热超声波(55℃、10min)与脉冲电场(40kV/cm、150μs)结合处理橙汁可以获得超过6个月的货架期,与高温瞬时(94℃、26s)杀菌处理的橙汁货架期差不多。

2010年, Gómez-López等^[41]研究超声波处理添加钙的橙汁微生物和感官品质变化时,以色泽、橙味、香气及整体得分为感官参数评价其感官货架期,并以得分为5分以下判定货架寿命结束,发现贮藏于4℃时不处理的橙汁货架期为6d,而超声波处理的橙汁货架期为10d,该研究结果表明超声波处理后将货架期延长4d。

5) 其他非热力杀菌技术

消费者逐渐偏爱食品中的天然物质,支持最少加工程序并且含有功能成分的食品。2009年, Martín-Diana等^[42]建议向鲜橙汁中添加1g/L的天然防腐成分——壳聚糖来延长货架期,同时增加新鲜橙汁的营养价值。

Mosqueda-Melgar等^[43]添加天然抑菌物质柠檬酸和桂皮精油与高压脉冲电场(40kV/cm、57μs)联合处理橙汁、苹果汁和梨汁等果汁,能保证贮藏在5℃条件下果汁的货架期至少为91d,可以尽可能降低杀菌对果汁感官特性的影响。

非热力杀菌可以避免热杀菌造成的营养成分损失及蒸煮味,可以较好地保持水果原有的风味和营养成分,延长柑橘类果汁的货架寿命。但是与热力杀菌相比,非热力杀菌的杀菌效果没有热力杀菌好,并且成本更高,所以目前还没有大规模地应用到果汁的商业灭菌中。

1.2.3 灌装工艺

2008年,井丽娜^[44]对无菌冷灌装和中温热灌装加工工艺的PET瓶装橙汁在贮藏过程中品质变化进行了研究,分析了两种灌装方式橙汁的VC降解符合1级动力学,选择VC含量为20mg/100mL作为货架期终点;并通过透光率来衡量浊度稳定性,透光率在0~24%时表示浊度稳定性良好,透光率在24%~28%时表示浊度发生轻微变化;同时对贮藏期间色差进行分析(0.0~0.5为极小差异,0.5~1.5为稍有差异,1.5~3.0为感觉到有差异,3.0~6.0为较显著差异,6.0~12.0为很明显差异,12.0以上为不同颜色),结果发现PET无菌冷灌装橙汁在贮藏温度36、25、4℃的货架期分别为3~6个月、4~9个月、10~17个月;PET中温热灌装橙汁在贮藏温度36、25、4℃的货架期分别为3~7个月、5~10个月、12~18个月。

1.3 环境因素

影响产品货架期的环境因素有:贮藏温度、相对湿度、光照强度、气体浓度、压力和辐射等,其中最重要的环境影响因素是温度^[45]。下面主要从贮藏温度对柑橘类果汁货架期的影响方面进行论述。

Fellers^[46]以感官风味评价为依据发现冷藏、鲜榨橙汁的货架期相对较短,只有14d;并指出在冷藏贮藏条件下香气损失是橙汁货架期结束的最主要因素。橙汁在冷冻条件下比冷藏条件下货架期长,但是冷冻橙汁解冻后的货架期仅为7~10d。

血橙汁在贮藏过程中花色苷含量随着时间增加而降低,从而导致其品质劣变。4℃贮藏至28d时花色苷损失约20%;而-18℃贮藏50d花色苷损失约达20%,至120d左右花色苷损失约一半^[47]。Zanoni等^[48]研究发现鲜榨血橙汁货架期明显依赖于微生物稳定性,与氧化损失关系不显著,贮藏温度最好控制在10℃以下。

一般来说,柑橘汁贮藏在5℃、9个月以上也可以较好地保持其感官品质和香气成分。良好的柑橘汁品质可以通过低温贮藏代替室温贮藏来获得。研究发现无菌热灌装橙汁贮藏在4℃或15℃、4个月以上都能保持良好的感官质量,而贮藏在25℃条件下40d就被判定为感官不可接受^[49]。

Al-Zubaidy 等^[50]对不同贮藏温度下柠檬汁的 VC 降解动力学和预测研究发现:可溶性固形物含量为 9% 的柠檬汁贮藏于 25、35、45℃ 条件下,当以 VC 降解率 50% 作为货架寿命结束的指标,预测其货架期分别为 24.3、11.4、5.6 个月;当以 VC 降解率 25% 作为货架寿命结束的指标,预测其货架期分别为 15、4.7、2.3 个月。

Burdurlu 等^[51]对 28、37、45℃ 条件下贮藏的柑橘浓缩汁(橙、柠檬、西柚、蜜柑)VC 降解动力学进行研究,发现 VC 的降解速率随着贮藏温度升高而增加,柠檬浓缩汁(pH1.82)的 VC 显示出最高的降解速率,在 28℃ 时,橙浓缩汁的 VC 相比于其他的柑橘浓缩汁有最低的降解速率;羟甲基糠醛(HMF)积累量也随着贮藏温度升高而增加,并且 45℃ 时 HMF 积累量大约是 37℃ 条件下的 2.7 倍。

2 柑橘类果汁货架期预测模型

2.1 柑橘类果汁质量损失方程

在预测货架期实验中最重要的一步是选择一个合适、可靠的方法来模拟柑橘类果汁的品质损失,为货架期实验提供有效的设计。

柑橘类果汁的质量损失可以用定量的、期望的品质指标 A (如 VC、类胡萝卜素、糖类化合物等)的损失或不期望的品质指标 B (如褐变度、HMF 含量等)的形成表示。 A 的损失速率和 B 的形成速率可用下列方程式表示。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (1)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k'[B]^{n'} \quad (2)$$

式中: k 和 k' 为反应速率常数; n 和 n' 为反应级数。 A 或 B 经过转换后可以表示为时间 t 的线性函数 $F(A) = kt$, $F(A)$ 可以称为柑橘类果汁的品质函数,它的不同反应级数的表达式见表 1。

表 1 不同反应级数的柑橘类果汁品质函数

Table 1 Quality equations of citrus juice with different chemical reaction orders

反应级数	0	1	n
品质函数 $F(A)$	$A_0 - A$	$\ln(A_0/A)$	$(A^{1-n} - A_0^{1-n})/(n-1)$

如果柑橘类果汁的某种品质的变化是由某种化学反应或微生物生长引起的,那么,用该品质变化表示的货架寿命数据大多遵循 0 级(如美拉德褐变)或 1 级模式

(如维生素损失、氧化引起的褪色等)。对于 0 级模式,采用线性坐标可得到一条直线;对于 1 级模式,则需要采用半对数坐标系才能得到一条直线;对于 2 级模式, $1/A$ 或 $1/B$ 对时间作图得到一条直线。这样,根据少数的几个测定值和线性拟合的方法就可求的反应级数,并求得 $F(A)$ 中各参数的值,然后通过外推求出货架寿命终端 t_s 时的品质值 A_s 或 B_s ,也可计算出品质达到任一特定值时的贮藏时间,同样也可计算出任一贮藏时间 t 的品质值^[52]。

2.2 柑橘类果汁动力学模型

货架期预测实验建立在柑橘类果汁质量损失模型的基础上,主要是指在柑橘类果汁体系中发生的不同衰减机制的动力模型。一个质量损失的动力模型不仅仅研究柑橘类果汁系统,也是研究环境条件的实验,包括包装材料的渗透性等。随着模型化的建立,能够使用化学、物理、微生物或感官参数来衡量影响质量变化的因素^[8]。

有文献总结了 5 种以食品品质损失动力学模型为基础的食品货架寿命预测的研究方法,即 Arrhenius 方程、WLF 方程(关于食品稳定性与温度的关系式)、 Q_{10} 模型、Z 值模型法和 WHA 方法(威布尔危险值分析方法)。温度对反应速率常数的影响主要有 Arrhenius 模型和 Z 值模型。对于以化学反应为主的品质变化,如贮藏、加热等过程,常用 Arrhenius 模型;对于杀菌操作即以微生物改变为主的过程,常用 Z 值模型,用来评估食品品质的损失;有时两个模型还互相混用^[3]。

Arrhenius 方程是描述货架寿命的动力学方程随被研究食品的种类和所处的环境条件的变化而变化,温度是引起质量损失最主要的环境因素,方程如下:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

式中: k 为质变反应速率常数; k_0 为指数前因子(频率因子); E_a 为活化能(品质因子 A 或 B 变坏或形成所需要克服的能垒)/(J/mol); T 为热力学温度/K; R 为气体常数。

Arrhenius 方程的主要价值在于可以在高温(低 $1/T$)条件下收集数据,然后用外推方法求得在较低温度条件下的货架寿命,目前许多货架期加速实验都是用这个模型。

货架期加速实验主要是针对长货架期的产品在研究中周期长效率低的问题而发展起来的一种实验方法。可以加速预测货架期的方法还有 Q_{10} 法。 Q_{10} 可定义为温度上升 10℃ 后,反应速率为原来速率的倍数,或者温度相差 10℃ 时两个货架寿命的比值,或当温度增加 10℃ 时货架寿命 t_s 的改变量。关系式如下:

$$Q_{10} = \frac{t_s(T)}{t_s(T+10)} = \ln \frac{10E_a}{RT(T+10)} \quad (4)$$

式中： E_a 为活化能(品质因子A或B变坏或形成所需要克服的能垒)/(J/mol)； T 为热力学温度/K； R 为气体常数，由此式可以获得不同温度条件下的货架寿命。

Q_{10} 法仅在一个相对较窄的温度范围内有效，根据一个大的温度范围得到的 Q_{10} 通常是不精确的^[52-53]。

2.3 货架期预测模型在柑橘类果汁中的应用研究

2003年，Polydera等^[38]研究比较传统巴氏杀菌和高压处理的采用聚丙烯瓶和直立袋包装的浓缩还原橙汁在不同贮藏温度过程中VC降解动力学和货架期时，发现聚丙烯瓶装橙汁VC降解符合一级动力学($\ln C_0/C = kt$)，求得0、5、10、15℃贮藏温度的速率常数 k ，根据Arrhenius方程，用 $\ln k$ 对热力学温度的倒数 $1/T$ 作图可得到一条斜率为 $-E_a/R$ 的直线，得到巴氏杀菌和高压处理橙汁的 E_a 分别为43.8kJ/mol和61.1kJ/mol，选定VC降解50%作为货架期终点，将其代入动力学方程，得到每个贮藏温度下的货架期；直立袋包装橙汁VC降解前一阶段符合0级动力学、后一阶段符合一级动力学，其货架期的预测方法同聚丙烯瓶橙汁，不一样的是在这种情况下选择VC降解30%作为货架期终点。

2007年，Al-Zubaidy等^[50]研究不同贮藏温度条件下柠檬汁的VC降解动力学和预测其货架期时，发现可溶性固形物含量为9%的柠檬汁贮藏于25、35、45℃条件下VC降解符合一级动力学，速率常数分别为0.0315、0.0494、0.137/月，根据 Q_{10} 关系式求得 Q_{10} 分别为1.568、2.084、2.771，从而得到不同的活化能，当选择维生素降解50%作为货架期终点时，再将根据 Q_{10} 关系式求得的0、5、10℃等贮藏温度下 k 值代入动力学方程，就可以预测其货架期分别为204、130、83.3个月。

3 结 语

对于每一种食品而言，因为各品质指标的变化速率不一样，同时存在微生物货架期、化学货架期和感官货架期。最终由这些不同的变化因素确定的货架期外推到反映在特定贮藏条件下整个食品的货架期^[54]。国外对这方面研究很多，而我国对此方面研究不够深入。因此建立有关柑橘类果汁货架期预测模型就显得尤为重要。

柑橘类果实品种繁多，所含营养物质及其含量不尽相同，反应机制也不尽相同，对于不同品种柑橘类果汁采用的预测模型也不能一概而论。柑橘类果汁中各项品质指标的反应机制仍需要人们进行深入研究和探讨，以寻找更好的方法预测柑橘类果汁的货架期。

参考文献：

[1] 曹平, 于燕波, 李培荣, 等. 寿命可靠性计算在食品货架期分析中的初步应用[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(1): 154-158.

[2] 曹悦, 陆利霞, 熊晓辉. 食品货架期预测新技术进展[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(5): 165-168.

[3] 李娟, 张丽萍, 张蕾. 动力学理论预测食品包装货架期寿命模型的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(12): 118-120.

[4] 韩燕, 吴厚玖, 窦华亭. 鲜橙汁冷藏期间色泽变化研究[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 269-272.

[5] TIWARI B K, O'DONNELL C P, MUTHUKUMARAPPAN K, et al. Ascorbic acid degradation kinetics of sonicated orange juice during storage and comparison with thermally pasteurised juice[J]. Food Science and Technology, 2009, 42(3): 700-704.

[6] 牛丽影, 胡小松, 赵镭, 等. 橙汁主要矿物质元素含量的特征分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(1): 259-262.

[7] 洪棋斌, 龚桂芝. 世界柑橘汁消费变化趋势及影响因素[J]. 中国南方果树, 2005, 34(3): 10-12.

[8] 王延丽. UHT乳货架期及预测模型的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2008.

[9] 常海潮. 食品软包装安全性简析[J]. 中国包装, 2006, 26(2): 107.

[10] 李绍振, 刘文慧, 许洪高, 等. 不同PET瓶对100%橙汁质量的影响[J]. 食品工业科技, 2009, 30(10): 272-274.

[11] ROS-CHUMILLAS M, BELISSARIO Y, IGUAZ A, et al. Quality and shelf life of orange juice aseptically packaged in PET bottles[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79(1): 234-242.

[12] ZERDIN K, ROONEY M L, VERMUE J. The vitamin C content of orange juice packed in an oxygen scavenger material[J]. Food Chemistry, 2003, 82(3): 387-395.

[13] 黄泽雄. 阻隔性塑料瓶材料与技术发展进展[J]. 国外塑料, 2005, 23(12): 38-42.

[14] 秦永喜. 纸铝塑复合包装材料的现状和发展趋势[J]. 塑料包装, 2010, 20(3): 25-27.

[15] SADLER G, PARISH M, van CLIEF D, et al. The effect of volatile absorption by packaging polymers on flavor, microorganisms and ascorbic acid in reconstituted orange juice[J]. LWF-Food Science and Technology, 1997, 30(7): 686-690.

[16] RODUSHIN I, MAGNUSSON A. Aluminium migration to orange juice in laminated paperboard packages[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2005, 18(5): 365-374.

[17] 薛艳丽. PET瓶饮料包装显身手[J]. 湖南包装, 2009(1): 21-22.

[18] EWAIDAH E H. Studies on commercially canned juices produced locally in Saudi Arabia: part 2: physicochemical, organoleptic and microbiological assesment[J]. Food Chemistry, 1988, 29(2): 81-96.

[19] 张延明, 雒亚洲, 王菲菲. 无菌包装在康美包无菌灌装中的应用[J]. 机电产品开发与创新, 2010, 23(1): 65-67.

[20] 王洪江, 孙诚, 曲颖. 食品包装复合材料现状及发展趋势[J]. 包装与食品机械, 2009, 27(1): 58-62.

[21] 高愿军, 熊卫东. 食品包装[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 71-219.

[22] EMAMIFAR A, KADIVAR K, SHAHEDI M, et al. Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2010, 11(4): 742-748.

[23] 肖慧, 丁晓, 张文, 等. 浅谈我国食品包装材料[J]. 食品包装, 2007, 28(9): 46-48.

[24] MARESCA P, DONSI F, FERRARI G. Application of a multi-pass high-pressure homogenization treatment for the pasteurization of fruit juices[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104(3): 364-372.

[25] BETORET E, BETORET N, CARBONELL J V, et al. Effect of pressure homogenization on particle size and the functional properties of citrus juices[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 92(1): 18-23.

[26] SUÁREZ-JACOBO Á, GERVILLA R, GUAMIS B, et al. Effect of

- UHPH on indigenous microbiota of apple juice: a preliminary study of microbial shelf-life[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2010, 136(3): 261-267.
- [27] 方婷, 严志明, 赵剪, 等. 不同杀菌方式对鲜橙汁品质的影响及其感官评价[J]. *北华大学学报: 自然科学版*, 2008, 9(1): 75-79.
- [28] 李汴生. 热杀菌与非热杀菌特性与方法[J]. *粮油加工与食品机械*, 2001(7): 14-15.
- [29] BULL M K, ZERDIN K, HOWE E, et al. The effect of high pressure processing on the microbial, physical and chemical properties of Valencia and Navel orange juice[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2004, 5(2): 135-149.
- [30] IGUAL M, GARCÍA-MARTÍNEZ E, CAMACHO M M, et al. Changes in flavonoid content of grapefruit juice caused by thermal treatment and storage[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2011, 12(2): 153-162.
- [31] 张志强. 冷杀菌技术在食品工业中应用的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2011, 32(1): 141-143.
- [32] 刁恩杰, 李向阳. 高压二氧化碳处理对橙汁货架期的影响[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(2): 298-301.
- [33] FABRONI S, AMENTA M, TIMPANARO N, et al. Supercritical carbon dioxide-treated blood orange juice as a new product in the fresh fruit juice market[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2010, 11(3): 477-484.
- [34] CORTES C, ESTEVE M J, FRIGOLA A. Color of orange juice treated by high intensity pulsed electric fields during refrigerated storage and comparison with pasteurized juice[J]. *Food Control*, 2008, 19(2): 151-158.
- [35] RIVAS A, RODRIGO D, MARTÍNEZ A, et al. Effect of PEF and heat pasteurization on the physical-chemical characteristics of blended orange and carrot juice[J]. *Swiss Society of Food Science and Technology*, 2006, 39(10): 1163-1170.
- [36] 张文佳, 张燕, 廖小军, 等. 超高压对果蔬汁品质影响研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(9): 113-117.
- [37] 蒋和体, 钟林. 超高压处理对橙汁品质影响研究[J]. *食品科学*, 2009, 30(17): 24-29.
- [38] POLYDERA A C, STOFOROS N G, TAOUKIS P S. Comparative shelf life study and vitamin C loss kinetics in pasteurised and high pressure processed reconstituted orange juice[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 60(1): 21-29.
- [39] POLYDERA A C, STOFOROS N G, TAOUKIS P S. Quality degradation kinetics of pasteurised and high pressure processed fresh navel orange juice: nutritional parameters and shelf life[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2005, 6(1): 1-9.
- [40] WALKING-RIBEIRO M, NOCI F, CRONIN D A, et al. Shelf life and sensory evaluation of orange juice after exposure to thermosonication and pulsed electric fields[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2009, 87(2): 102-107.
- [41] GÓMEZ-LÓPEZ V M, ORSOLANI L, MARTÍNEZ-YÉPEZ A, et al. Microbiological and sensory quality of sonicated calcium-added orange juice[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2010, 43(5): 808-813.
- [42] MARTÍN-DIANA A B, RICO D, BARAT J M, et al. Orange juices enriched with chitosan: optimisation for extending the shelf-life[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2009, 10(4): 590-600.
- [43] MOSQUEDA-MELGAR J, RAYBAUDI-MASSILIA R M, MARTÍN-BELLOSO O. Microbiological shelf life and sensory evaluation of fruit juices treated by high-intensity pulsed electric fields and antimicrobials[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2012, 90(2): 205-214.
- [44] 井丽娜. PET 瓶装橙汁在贮藏过程中品质变化研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2008.
- [45] 王晓兰, 靳烨, 云战友. 包装食品的货架期及其预测方法[J]. *中国供销商情: 乳业导刊*, 2006(2): 35-37.
- [46] FELLERS P J. Shelf life and quality of freshly squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled citrus juice[J]. *Journal of Food Science*, 1988, 53(6): 1699-1702.
- [47] 曹少谦, 刘亮, 潘思铁. 血橙果汁贮藏过程中品质变化研究[J]. *食品科学*, 2011, 32(2): 297-301.
- [48] ZANONI B, PAGLIARINI E, GALLI A, et al. Shelf-life prediction of fresh blood orange juice[J]. *Journal of Food Engineering*, 2005, 70(4): 512-517.
- [49] PETERSEN M A, TØNDER D, POLL L. Comparison of normal and accelerated storage of commercial orange juice: changes in flavor and content of volatile compounds[J]. *Food Quality and Preference*, 1998, 9(1/2): 43-51.
- [50] AL-ZUBAIDY M M I, KHALIL R A. Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage[J]. *Food Chemistry*, 2007, 101(1): 254-259.
- [51] BURDURLU H S, KOCA N, KARADENİZ F. Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage[J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 74(2): 211-216.
- [52] 王璋, 许时婴, 江波, 等. 食品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 853-859.
- [53] 赵晋府. 食品技术原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 393-424.
- [54] MAN D. Food industry briefing series: shelf life[M]. London: Blackwell Science Ltd Editorial Offices, 2002: 29-35.