

膜包装菜籽油光照加速试验的氧化指标研究

钱奕¹, 卢立新^{1,2}

(1. 江南大学, 无锡 214122; 2. 中国包装总公司 食品包装技术与安全重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 评价油脂氧化的指标多样, 而对于贮藏在低氧光照环境下的油脂是否适用有待研究。以食用菜籽油为研究对象, 用较低透氧率的软塑膜 PET12/ CPP20 包装后, 在不同光照强度下进行贮藏实验, 测定油脂常用的氧化指标, 包括过氧化值、共轭二烯值、共轭三烯值、光敏剂(叶绿素)、挥发性醛类(己醛), 以此来确定适用于光照加速试验的氧化指标。结果表明: 过氧化值在光照条件下迅速增大, 同时光照加速了其降解, 导致了过氧化值与光照强度无显著关系; 共轭二烯值与共轭三烯值呈波动上升趋势, 己醛及光敏剂的含量与光照强度显著相关; 中低透氧率膜包装菜籽油的保质期预测应以己醛及光敏剂为主要光氧化指标。

关键词: 膜包装油脂; 光照加速试验; 光照氧化; 氧化指标

中图分类号: TB487; TS225 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)07-0013-04

Study of Oxidation Index of Film Packaged Rapeseed Oil after Accelerated Light Test

QIAN Yi¹, LU Li-xin^{1,2}

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Key Laboratory of Food Packaging Techniques and Safety of China National Packaging Corporation, Wuxi 214122, China)

Abstract: There are various oxidation indexes, whether they are suitable for evaluation of oil stored in low oxygen and light environment still need to be studied. Edible rapeseed oil was taken as object of study, which was packaged with low oxygen transmission rate PET12/ CPP20 film. Storage test was carried out under different light intensity. Oxidation indexes in common use were determined, including peroxide value (PV), K_{232} and K_{270} values, photosensitizer (chlorophyll), and volatile aldehyde. The results showed that, peroxide number increases rapidly in light conditions, while light also accelerated its degradation, which causes little relationship between peroxide number and light intensity; K_{232} and K_{270} values are almost insignificantly increases with light intensity; Caproic aldehyde and photosensitizer are significantly correlated with light intensity. It was concluded that caproic aldehyde and photosensitizer can be the main oxidation indexes of shelf life prediction of rapeseed oil packaged in middle and low oxygen penetration rate film.

Key words: film packaged oil; accelerated light test; photo oxidation; oxidation index

油脂食品在贮运加工过程中, 在环境因素(光、氧)的作用下极易发生氧化。为了预测保质期, 食品加速试验的理论很早就被提出, 但就目前的研究来说, 几乎没有文献报道全面的光照氧化加速试验方法^[1], 其相应的氧化评价指标也有待进一步的研究。

光氧化有 2 个主要的原因: 由于紫外线辐射, 阳光直射会导致油脂酸败; 在可见光下油脂食品中光敏剂的存在^[2]。所以, 可以通过光敏剂的变化来确定油

脂食品的氧化情况^[3]。在研究橄榄油、大豆油等油脂食品时发现, 过氧化值符合零级动力学方程, 避光下与温度之间符合 Arrhenius 方程^[4], 且速率随光照强度升高而升高^[1], 在一定程度上成线性相关^[5]; 此外橄榄油中同样作为初级产物的共轭二烯 K_{232} 值与过氧化值的变化趋势一致, 亦满足零级动力学方程, 而作为二级氧化产物的共轭三烯 K_{270} 、食品的颜色及光敏剂的变化则遵循一级动力学方程^[4,6]。上述氧化超

收稿日期: 2011-12-28

基金项目: 国家“863”计划项目(2007AA100408)

作者简介: 钱奕(1986—), 女, 江苏苏州人, 江南大学硕士生, 主攻食品包装。

通讯作者: 卢立新(1966—), 男, 江苏宜兴人, 博士, 江南大学教授、博导, 主要从事食品农产品包装、运输包装等研究。

势均是在油脂暴露在空气中或是包装内存在一定的空气下获得的。作为另一个重要指标的醛类挥发物,有研究显示在不同温度的密闭避光环境下,其变化趋势与过氧化值有很好的一致性^[7]。但这些指标是否适用于预测低氧光照环境下的油脂氧化有待确定。

植物油脂常见氧化指标包括过氧化值、挥发性醛类物质生成量、光敏剂含量、氧浓度、共轭二烯值 K_{232} 、共轭三烯值 K_{270} 的变化。在不同的光照氧化预测中,尤其是对低透氧率薄膜无氧包装的油脂,采用何种氧化指标是讨论的重点。文中以菜籽油为研究

表 1 菜籽脂肪酸组成及薄膜性能

Tab.1 Fatty acid composition of rapeseed oil and film properties

菜籽脂肪酸组成(质量分数)			薄膜性能		
油酸(C18:1)/%	亚油酸(C18:2)/%	亚麻酸(C18:3)/%	厚度/ μm	可见光波段平均透光率/%	透氧率/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$
56.99	19.46	8.0	35	87	69.162

寸为 90 mm × 90 mm 规格的三面封口袋,量取 10 mL 的菜籽油置于自封袋中,排除袋内所有空气后进行封口,热封温度为 150 °C,最终得到内尺寸为 60 mm × 50 mm 的油包试样。

1.2 方法

1.2.1 实验方案

使用 PQX 多段可编程人工气候箱进行光照加速试验,设置温度为 23 °C、相对湿度为 50%,调节光照强度为 500, 1 000, 1 500, 2 000 lx, 试样均放于纸板上,纸板与灯管平行放置,保证试样单面均匀受光。同时,以避光条件下的试样为参照组,每隔 3 d 测定其氧化情况。

1.2.2 测定方法

1) 过氧化值:根据 GB/T 5009.37-2003《食用植物油卫生标准的分析方法》中的比色法测定。

2) 叶绿素:由 SN/T 0801.21-2001《进出口动植物油脂 叶绿素检验方法》测定。

3) K_{232} , K_{270} 值:根据欧盟委员会第 EEC-2568-91 号条例测定。

4) 醛类挥发物:使用岛津 GC-2010 气相色谱仪检测样品中的己醛含量,每次检测取 3 g 试样置于 20 mL 顶空瓶中,用橡胶塞和铝盖封口。采用顶空进样器,烤箱温度设为 100 °C;色谱柱采用微极性毛细色谱柱 RTX-5;升温程序为柱温初始温度 40 °C,保持 5 min,以 10 °C/min 的速率升至 180 °C,保持 5 min;载气为高纯氮气,线性流速为 0.03 cm^3/s ,不分流;进样

对象,分别对上述指标进行实验评价。

1 实验

1.1 材料与试样

材料准备:市售葵王初榨浓香菜籽油,江苏金太阳油脂有限责任公司生产;PET12/ CPP20 透明薄膜,无锡国泰彩印有限公司生产。具体菜籽脂肪酸组成及薄膜性能见表 1。

试样制备:将 PET12/ CPP20 透明薄膜制成外尺

寸温度为 240 °C;FID 检测器温度为 260 °C。

2 结果与讨论

2.1 光照强度对包装油中过氧化值变化的影响

过氧化值是最普遍用来评价油脂氧化的指标,通常认为食用油的过氧化值大于 20 meq/kg 时即变质。由图 1 可知,光照下油脂的过氧化值上升速率明显比

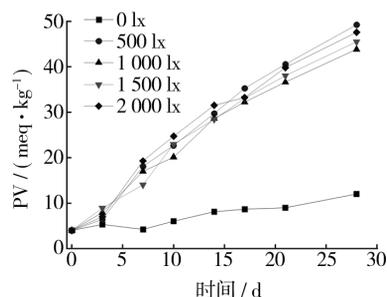


图 1 光照强度对包装油中过氧化值变化的影响

Fig.1 Influence of light intensity on peroxide value of packaged oil

黑暗中的快,但是在不同光照强度之间没有明显的差异。研究显示,光照尤其是光敏剂的存在大大加快了油脂中氢过氧化值产生的速率。食用油中的光敏剂为叶绿素,在光照条件下吸收光能,将基态氧(三重态氧 $^3\text{O}_2$)激发成反应性极强的激发态氧(单重态氧 $^1\text{O}_2$),直接与不饱和脂肪酸结合生成相应的氢过氧化物。同时氢过氧化物分解成为游离基并引发自动

催化氧化^[2,8]。作为油脂氧化的主要初期产物,氢过氧化物是不太稳定的,经过一定量的积累后,会发生许多复杂的分裂和相互作用,易分解成醛、酮、醇、呋喃等物质,产生强烈的刺激性气味,尤其是光的作用会加速过氧化物的分解,促进油脂中挥发性物质的生成^[9]。所以,一方面光照促进过氧化物的生成,一方面又加快其降解,导致实际测得的油脂在不同光照强度下的过氧化值无显著的差异,尤其是在高光强加速试验条件下。此时用过氧化值作为氧化指标会低估油脂的氧化程度,影响保质期的准确预测。

2.2 光照强度对包装油中光敏剂(叶绿素)变化的影响

光敏剂是促进油脂光照氧化的重要因素,初榨菜籽油中含有大量的叶绿素,从图2中可以看出,在无

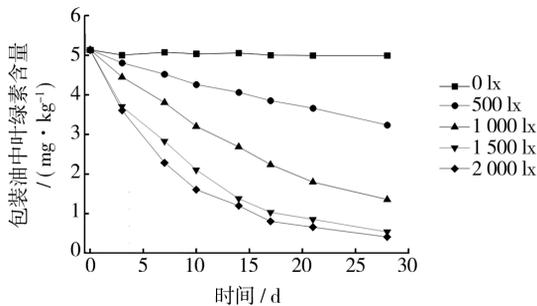


图2 光照强度对包装油中叶绿素变化的影响
Fig. 2 Influence of light intensity on chlorophyll of packaged oil

光照环境下降解极其缓慢,光照大大促进了降解速率,随光照强度的增大而增大且遵循一级动力学方程。光敏剂在光照条件下吸收光能同时自身降解,这也是过氧化物在光照下大量形成的原因。有学者通过光敏剂的变化来评估油脂食品的光照氧化情况^[3],所以在评价油脂氧化程度上光敏剂的变化趋势应予以关注。

2.3 光照强度对包装油中己醛变化的影响

氢过氧化物的降解会产生大量的挥发性物质,己醛是大部分食用油主要的二级氧化产物。在对菜籽油的挥发性物质测定中,己醛的变化趋势明显,在很多对植物油的氧化评定中,也都用到己醛这一指标。己醛产生的速率随光照强度的增大而增大,但是在后期光照强度大的样品组,己醛的生成趋于平缓,甚至有下降的趋势,见图3。这一方面可能是由于叶绿素的含量影响油脂的氧化速率^[10],叶绿素在后期降解量少且缓慢,导致油脂吸收光能力降低,氧化速率

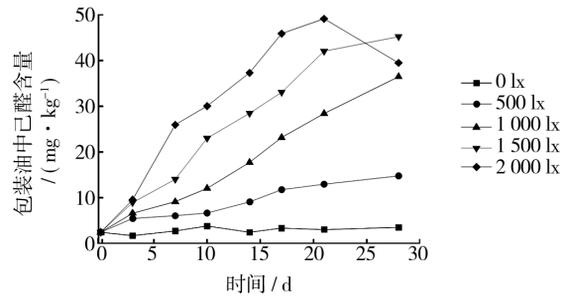


图3 光照强度对包装油中己醛含量变化的影响
Fig. 3 Influence of light intensity on caproic aldehyde of packaged oil

有所放慢。另一方面,当己醛积累到一定浓度后也会进一步氧化分解成酸醇类物质^[9,11]。而在黑暗条件下,几乎没有己醛生成。在光照加速试验中,光敏剂完全降解前是己醛快速生成阶段,其生成速率与光照强度线性相关。在光照加速试验中,特别是在富有大量光敏剂的油脂食品中,应根据在光敏剂完全降解前测定的己醛值来预测保质期。

2.4 光照强度对包装油中 K_{232} , K_{270} 值变化的影响

研究表明,多聚不饱和脂肪酸的氧化伴随着紫外吸收的增加,共轭二烯与共轭三烯分别在 232 nm 与 270 nm 处有吸收峰,紫外吸收的增加与氧的吸收和氧化前期阶段的过氧化物的含量成正比^[12]。但是由于其他物质的生成,会影响检测的峰值,使峰值钝化或偏移。国外在对橄榄油的氧化研究中,也常用到这两个氧化指标,不同条件下两者在 1.5~5, 0.1~1^[13] 和 1.4~2.3, 0.1~0.4^[14] 内有规律地变化,但也有资料表明,在油脂过氧化值上升的过程中, K_{232} 值基本无变化^[10]。从图4来看,两值均呈大幅波动上升的趋势,这可能与油脂特性有关,受光强的油脂其值稍大,但是由于其重复性不高,且波动过大,无法拟合方程来预测油脂保质期。所以在评价低氧环境下菜籽油的氧化程度上,这2个值不是合适的评价指标。

3 结论

在用 PET/PP 薄膜包装的菜籽油的光照加速试验中,叶绿素的降解及己醛生成速率与光照强度显著相关,且两者的变化趋势有很好的规律,能准确地评价油脂的氧化程度。此外,由于己醛在氧化后期生成速率缓慢甚至出现下降趋势,在以己醛为氧化指标

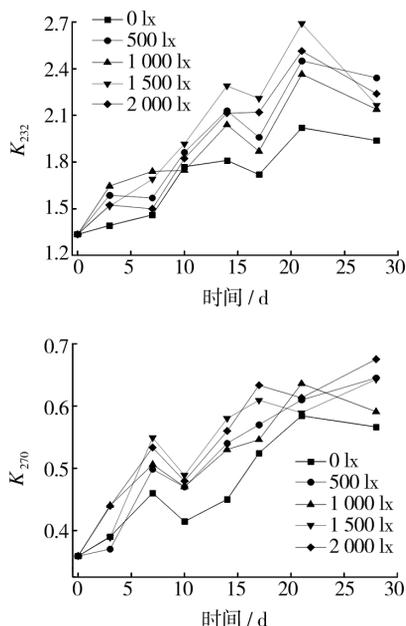


图4 光照强度对包装油中 K_{232} 和 K_{270} 变化的影响

Fig. 4 Influence of light intensity on K_{232} and K_{270} of packaged oil

进行保质期预测时以其快速生成阶段为准。过氧化值在光照下迅速升高,呈直线上升趋势,但由于光照加速了其降解,导致难以建立过氧化值与光照强度的有效关系,以此作为氧化指标会带来低估油脂氧化程度的风险。共轭二烯值与共轭三烯值在贮藏期间变化波动较大,无法准确预测油脂的氧化情况。在油脂的光照加速试验中,主要以己醛含量为氧化指标。在特定的包装环境下,知道叶绿素降解速率和己醛生成速率的对应关系时,亦可以用叶绿素为氧化指标,其较过氧化值、己醛更容易检测,可以优化油脂氧化的检测过程。

仅对袋装油脂在光照贮存条件下应采用何种指标来准确评估其氧化情况进行了定性的研究,而具体的氧化程度与包装储存期之间的关系并没有涉及,在后续的研究中会进一步探讨。

参考文献:

- [1] DALE Frederick Olds. Use of a Xenon Arc Lamp Exposure System for Accelerated Photostability Testing of Food Model Systems[D]. San Jose State; San Jose State University, 1994.
- [2] 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.
- [3] FROYDIS Bjerkev. Analysing Multivariate Data from Designed Experiments: A Case Study of Photo-oxidation in Sour Cream[J]. Qual Reliab Engng Int, 2007, 23: 679-688.
- [4] VANESSA Mancebo Campos. Kinetic Study for the Development of an Accelerated Oxidative Stability Test to Estimate Virgin Olive Oil Potential Shelf Life[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2008, 110: 969-976.
- [5] LU Li-xin, XU Fang. Effect of Light-barrier Property of Packaging Film on the Photo-oxidation and Shelf Life of Cookies Based on Accelerated Tests[J]. Packag Technol Sci, 2009, 22: 107-113.
- [6] MANZOCCO Lara. Shelf Life Modeling of Photosensitive Food: the Case of Colored Beverages[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56: 5158-5164.
- [7] CALLIGARIS Sonla. Influence of Crystallization on the Oxidative Stability of Extra Virgin Olive Oil[J]. J Agric Food Chem, 2006, 54: 529-535.
- [8] 冯凤琴, 叶立扬. 食品化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- FENG Feng-qin, YE Li-yang. Food Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [9] 赵新淮. 食品化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- ZHAO Xin-huai. Food Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [10] ELENI Psomiadou. Stability of Virgin Olive Oil Photo-oxidation Studies[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 722-727.
- [11] KALUA C M, ALLEN M S. Olive Oil Volatile Compounds, Flavour Development and Quality: A Critical Review[J]. Food Chemistry, 2007, 100: 273-286.
- [12] 周德权, 吴歆. 脂肪氧化程度测定方法评述(II) [J]. 中国油脂, 1998, 23(4): 56-57.
- ZHOU De-quan, HAO Xin. The Determination of Lipid Oxidation: a Review(II)[J]. China Oils, 1998, 23(4): 56-57.
- [13] VANESSA Mancebo Campos. Kinetic Study for the Development of an Accelerated Oxidative Stability Test to Estimate Virgin Olive Oil Potential Shelf Life[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2008, 110: 969-976.
- [14] GUTIEA F, FERNANDZ F. Determinant Parameters and Components in the Storage of Virgin Olive Oil. Prediction of Storage Time Beyond Which the Oil Is no Longer of "Extra" Quality[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 571-577.