

全脂奶粉的脂肪氧化动力学研究

陈文亮, 苏米亚, 刘翠平, 郭艳红, 齐晓彦 (光明乳业股份有限公司研究院, 上海 200436)

摘要 [目的] 研究全脂奶粉在不同贮存温度下的脂肪氧化行为。[方法] 选用硫代巴比妥酸值(TBA值)为评价指标, 考察了温度和时间对全脂奶粉脂肪氧化的影响, 并分别对脂肪氧化程度和脂肪氧化速率进行了动力学分析。[结果] 当保存温度在30~40℃时, 脂肪氧化随着时间的变化符合一级反应动力学; 当温度为50℃时, 脂肪氧化随着时间的变化同时符合一级和零级反应动力学, 但是零级反应动力学更准确。全脂奶粉脂肪氧化一级反应动力学的活化能 E_a 为29.81 kJ/mol。[结论] 利用脂肪氧化速率随温度变化的动力学模型, 可以预测30~50℃任意温度下的全脂奶粉脂肪氧化速率常数。

关键词 全脂奶粉; 脂肪氧化; 动力学模型; 硫代巴比妥酸法

中图分类号 S879.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)04-01725-03

Study on Kinetics of Lipid Oxidation of Whole Milk Powder

CHEN Wen-liang et al (Academy of Bright Dairy Co., Ltd, Shanghai 200436)

Abstract [Objective] To study lipid oxidation of whole milk powder under different storage temperature. [Method] The effects of time and temperature on lipid oxidation of whole milk powder were studied with TBA value as evaluation index, and the kinetic analysis of both the extent and the rate of lipid oxidation were respectively investigated. [Result] The results showed that the relationship between lipid oxidation and time can be described by a first order model when storage temperature is from 30℃ to 40℃, and can be described by both a first order model and a more accurate zero order model when storage temperature is from 50℃. The activation energy of lipid oxidation of whole milk powder fit to a first order model is 29.81 kJ/mol. [Conclusion] The rate constant of lipid oxidation with storage temperature from 30℃ to 50℃ can be calculated by using the kinetic model between lipid oxidation and temperature.

Key words Whole milk powder; Lipid oxidation; Kinetic model; TBA test

全脂奶粉是一种重要的大宗食品原料, 可作为许多食品的配料并可提高产品的品质。2010年我国的全脂奶粉消费量为133.7万t, 2011年达到150.2万t, 占全球全脂奶粉总消费量的一半^[1]。随着我国全脂奶粉消费量的迅猛增长, 全脂奶粉在贮存和运输中的品质问题越来越被人们所重视。

由于全脂奶粉中的脂肪含量比较高, 并且乳脂肪中含有一些带有不饱和键的脂肪酸类成分, 在适当的温度及氧气条件下这些脂肪酸会发生氧化反应。在脂肪氧化的过程中, 初级氧化会产生氢过氧化物ROOH, 继续氧化ROOH会分解成许多小分子混合物, 如醛、酮、烃、醇等^[2]。这些醛、酮、烃、醇等小分子化合物通常都具有较强烈的刺激性风味^[3], 因此脂肪氧化是全脂奶粉品质败坏的一个重要原因。

评价脂肪氧化的指标有多种, 如过氧化物值(POV)、酸价、氧化诱导期(OIT)和硫代巴比妥酸值(TBA值)等^[4-6]。但由于氧化产物复杂并且不稳定, 准确量化脂肪氧化程度是非常困难的。根据SERRA M等的研究结果, 乳制品中评价脂肪氧化最适宜的方法是硫代巴比妥酸法^[7]。因此, 笔者选用硫代巴比妥酸值(TBA值)为评价指标, 研究全脂奶粉在不同贮存温度下的脂肪氧化行为。

1 材料与方 法

1.1 材料 全脂奶粉, 市售。主要仪器与设备: 紫外-可见分光光度计SPECORD 205, 德国Analytikjena公司; 天平, 精确到0.01 mg, 德国Sartorius公司; 恒温恒湿培养箱KBF115, 德国BINDER公司; 水浴锅WB45, 德国memmert公司; 微型

漩涡混合仪WH-3, 上海沪西分析仪器厂。

1.2 试验原理 脂肪受到光、热和氧的作用, 发生氧化反应, 分解出醛、酮、醇之类的化合物。丙二醛就是分解产物的一种, 它能与硫代巴比妥酸(TBA)作用生成粉红色化合物, 在538 nm波长处有吸收高峰, 利用此性质即能测出丙二醛含量, 从而推导出脂肪氧化的程度^[8]。相应的反应原理见图1。

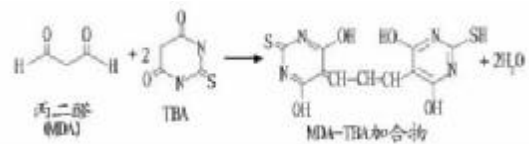


图1 试验原理

1.3 试验条件

1.3.1 样品准备。全脂奶粉复原奶: 称取12.0 g全脂奶粉样品, 先以少量蒸馏水充分溶解, 再以蒸馏水定容至100 ml。硫代巴比妥酸溶液(TBA溶液)的配制: 称取1.4 g 2-硫代巴比妥酸置于100 ml容量瓶中, 以95%乙醇定容至100 ml。三氯乙酸溶液: 浓度为1 g/ml, 配制方法为: 向装有500 g三氯乙酸的瓶中加入227 ml纯净水而制得。

1.3.2 测定方法。TBA值的测定步骤^[9]: 取全脂奶粉复原奶17.6 ml置于带玻璃塞的细颈瓶中, 升温至30℃, 先向瓶中加入1 ml三氯乙酸溶液, 再加入2 ml 95%乙醇, 盖紧玻璃塞, 在微型漩涡混合仪上激烈振荡10 s后再静置5 min。用定量滤纸过滤去除脂肪、蛋白质等成分, 取4.0 ml澄清过滤液, 加入1.0 ml TBA溶液, 盖紧玻璃塞, 在60℃的水浴中加热60 min, 取出冷却至室温。以蒸馏水作为对照组(4.0 ml滤液, 加入1.0 ml蒸馏水), 用分光光度计在波长538 nm处测定吸光度, 即为TBA值。

基金项目 上海市科委项目(12DZ2281400); 上海市科委国际合作项目(11290704400)。

作者简介 陈文亮(1979-), 男, 江西丰城人, 工程师, 硕士, 从事乳粉新产品的研究与开发, E-mail: chwenl@163.com。

收稿日期 2012-12-14

1.4 动力学研究方法 全脂奶粉的品质稳定性与脂肪酸氧化分解的反应速度有关,表示反应速率的方程称即为动力学方程。脂肪氧化速率的通用动力学表达式可表达为^[10]:

$$dA/dt = f(x_i, x_j) \quad (1)$$

式中, A 为样品的品质因子(如营养成分、TBA 值等品质评价指标); t 为贮藏时间; x_i 为环境因素(如温度、湿度等); x_j 为样品本身的影响因素。一般情况下,品质因子的变化速率满足下式^[11],即:

$$dA/dt = k \cdot A_n \quad (2)$$

式中, k 为品质因子的变化速率常数; n 为反应级数。

大多数食品的品质因子与时间的关系均符合零级或一级反应^[12],即 $n=0$ 或 $n=1$,其动力学方程分别为:

$$\text{零级反应: } A = A_0 + kt \quad (3)$$

$$\text{一级反应: } \ln A = \ln A_0 + kt \quad (4)$$

食品的品质因子的变化速度同时也是温度的函数,温度是影响反应速率的重要因素,根据 Arrhenius 方程^[14],反应速率常数 k 与温度 T 之间的关系为:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT \quad (5)$$

式中, k 为温度 T 时的反应速率常数; k_0 为指前因子; E_a 为表观活化能(kJ/mol); T 为绝对温度(K); R 为理想气体常数 8.314(J/mol · K)。

2 结果与分析

2.1 温度和时间对全脂奶粉脂肪氧化的影响 全脂奶粉分别在 30、40、50 °C 条件下存放,每隔 7 d 以分光光度计测定其吸光度,即 TBA 值。它们的 TBA 曲线见图 2。TBA 值反映了样品中脂肪酸氧化产物丙二醛的含量。TBA 值越大,丙二醛含量越高,脂肪氧化现象也就越严重。从图 2 中可以看出,随着存放时间的延长,全脂奶粉的 TBA 值增加,说明脂肪氧化程度增加。随着存放温度升高,全脂奶粉的 TBA 值增加越快,说明在较高的存放温度下,全脂奶粉脂肪氧化速度也越快。

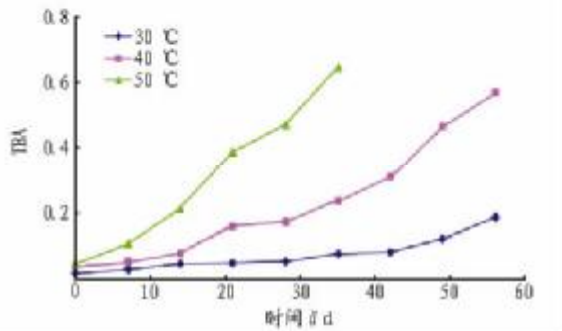


图 2 全脂奶粉在不同温度条件下 TBA 值

2.2 脂肪氧化随时间变化的动力学分析 对全脂奶粉在保存期间的脂肪氧化评价指标 TBA 值的变化进行动力学分析,确定 TBA 指标的反应级数和相应的动力学模型。在化学反应动力学的研究中,反应级数的确定方法有作图法、积分法、微分法及半衰期法等^[15]。该研究采用作图法,分别以 $(TBA) \sim t$ 和 $\ln(TBA) \sim t$ 作图,以线性回归分析法对试验数据进行拟合,结果如图 3、4 所示,所得拟合直线的斜率反映

了脂肪氧化的速率。全脂奶粉在各温度条件下得反应速率常数及动力学模型如表 1 所示。

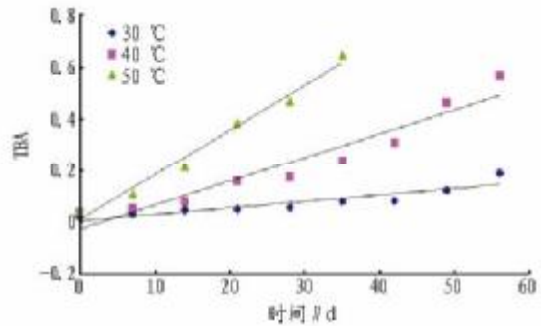


图 3 TBA 值与时间 t 的关系

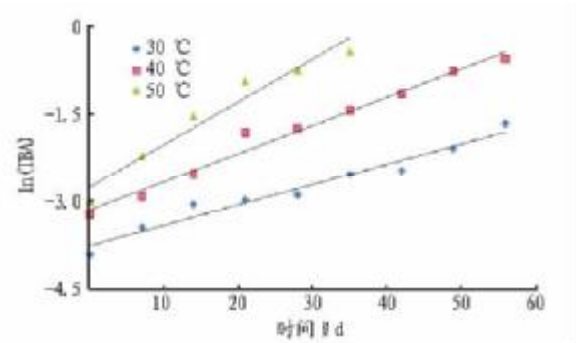


图 4 $\ln(TBA)$ 值与时间 t 的关系

表 1 不同温度下的脂肪氧化动力学模型

温度 °C	反应 级数	反应速 率常数 k	动力学 模型	相关 系数 R^2
30	0	0.002 5	$(TBA) = 0.002 5t + 0.005 6$	0.837 3
30	1	0.034 8	$\ln(TBA) = 0.034 8t - 3.757 8$	0.961 7
40	0	0.009 3	$(TBA) = 0.009 3t - 0.026 6$	0.920 4
40	1	0.048 1	$\ln(TBA) = 0.048 1t - 3.141 3$	0.978 8
50	0	0.017 3	$(TBA) = 0.017 3t + 0.010 6$	0.980 5
50	1	0.072 5	$\ln(TBA) = 0.072 5t - 2.749 5$	0.951 0

由表 1 可见, TBA 值和 $\ln(TBA)$ 都与时间 t 满足一定的线性关系。在相同的反应级数时,反应速率常数 k 是随温度的增加而变大的,说明全脂奶粉的保存温度越高,脂肪氧化速度越快。在一定的温度条件下,全脂奶粉保存时间越长, TBA 值越大,说明全脂奶粉的脂肪氧化程度越高。当温度为 30 和 40 °C 时, $\ln(TBA)$ 与时间 t 的线性相关系数 R^2 均大于 0.95,说明结果误差在允许误差范围之内, TBA 值随时间的变化符合一级反应动力学 ($n=1$)。当温度为 50 °C 时, (TBA) 和 $\ln(TBA)$ 与时间 t 的线性相关系数 R^2 都大于 0.95,说明结果误差都在允许误差范围之内, TBA 值随时间的变化既符合零级反应动力学 ($n=0$) 又符合一级反应动力学 ($n=1$),但由于 TBA 与时间 t 的线性相关系数 R^2 更高,因此以零级反应动力学 ($n=0$) 来描述 TBA 值随时间的变化时误差将更小,结果更准确。

2.3 脂肪氧化随温度变化的动力学分析 根据表 1 中的 3 个一级反应动力学模型 ($n=1$),得到 3 组反应速率常数 k 与温度 T 。参考 Arrhenius 方程式 (5) 作图 4,可见 $\ln k$ 与

($1000/T$)呈线性关系,动力学模型为:

$$\ln k = 8.4588 - 3585.9/T \quad (6)$$

式(6)相关系数 $R^2 = 0.9925$ 。由截距求得 $\ln k_0$,由直线的斜率(E_a/R)可计算出活化能 $E_a = 29.81$ (kJ/mol)。从图5可以看出,温度 T 越高, k 越大,脂肪氧化反应速率越快。利用这个模型,可以预测 30 ~ 50 °C 任意温度下的脂肪氧化速率常数。

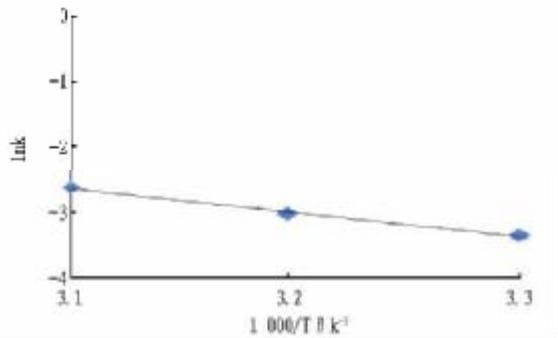


图5 $\ln k$ 与 $(1000/T)$ 的关系

3 结论

全脂奶粉在一定的温度条件下保存时间越长,脂肪氧化程度越高。当保存温度在 30 ~ 40 °C 时,脂肪氧化随时间的变化符合一级反应动力学;当温度为 50 °C 时,脂肪氧化随时间的变化同时符合一级反应动力学和零级反应动力学,但更符合零级反应动力学。

温度越高,全脂奶粉的脂肪氧化反应速率越快。全脂奶

粉脂肪氧化反应的活化能 E_a 为 29.81 kJ/mol。利用脂肪氧化随温度变化的动力学模型,可以预测 30 ~ 50 °C 任意温度下的全脂奶粉脂肪氧化速率常数。

参考文献

- [1] 邵泽慧,郭良,吴旦颖. 洋奶粉:中国乳业的榜样和纠结[J]. 乳品与人类,2011(6):34-37.
- [2] 李桂华. 油料油脂检验与分析[M]. 北京:化学工业出版社,2006:74-80.
- [3] 郭本恒. 液态奶[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [4] 李新华,赵月娇. 不同温度对花生油品质的影响分析[J]. 食品工业,2012(7):15-17.
- [5] 张凤清. 葛根总黄酮的提取及抗氧化特性研究[J]. 食品工业,2010(1):73-75.
- [6] 李颜丽,陆佳平. 温度对乳饮料脂肪氧化特性及其包装保质期的影响[J]. 包装工程,2009,15(8):26-27.
- [7] SERRA M, T RUJILLO A J, PERE DA J, et al. Quantification of lipolysis and lipid oxidation during cold storage of yogurts produced from milk treated by ultra-high pressure homogenization[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 89:99-104.
- [8] 上海市食品卫生监督检验所. GB/T 5009.181-2003. 猪油中丙二醛的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [9] KING R L. Oxidation of milk fat globule membrane material. thiobarbituric acid reaction as a measure of oxidized flavor in milk and model systems[J]. Dairy Sci, 1962, 45:1165-1171.
- [10] ATHERTON J G, RUDICH J. The tomato corp[M]. London: Chapman and Hall Ltd, 1986.
- [11] AZZOUZ S, GUIZANI A, JOMAA W, et al. Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 55(2):323-330.
- [12] 田玮,徐尧润. 食品品质损失动力学模型[J]. 食品科学,2000(9):14-18.
- [13] 王春雄. 物理化学[M]. 上海:华东师范大学出版社,2006:112-130.
- [14] ABUZAYTOUN R, SHAHADI F. Oxidative stability of flax and hemp oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 83(10):855-861.

(上接第 1636 页)

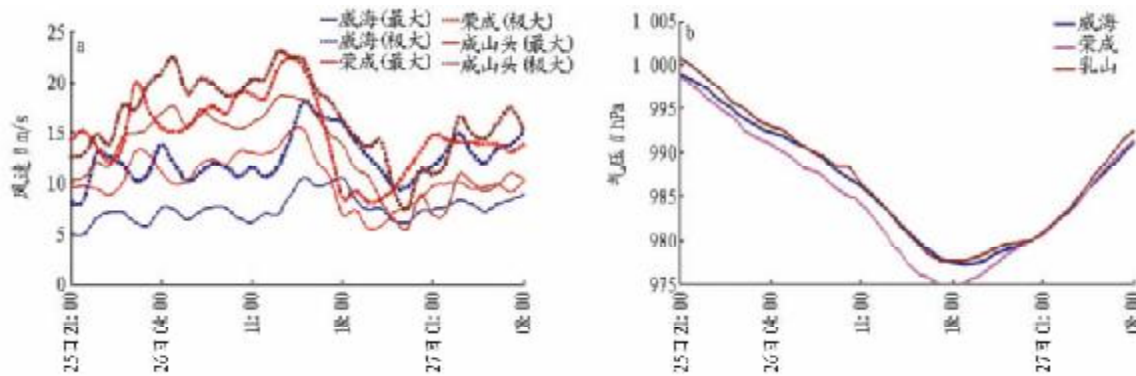


图8 2011年6月25日21:00~27日08:00 威海、荣成、成山头风速(a)和气压(b)变化

(3)此次过程中,强热带风暴强度一般,北部也没有明显的冷空气入侵,整个降水过程主要以层状云降水为主,并未产生较强的对流活动。

(4)“米雷”中心靠近时存在风速减弱的“台风眼”效应。这一特点对以后台风中心靠近时风力的精细化预报具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] 陶诗言. 中国之暴雨[M]. 北京:科学出版社,1980:225.
- [2] 斯可望. 暴雨和强对流环流系统[M]. 北京:气象出版社,1990:128.
- [3] ELSBERY R L. 热带气旋全球观[M]. 北京:气象出版社,1994:72-129.
- [4] 李江南,龚志鹏,王安宇,等. 近十年来台风暴雨研究的若干进展与讨论[J]. 热带地理,2004,24(2):113-117.
- [5] 朱洪岩,陈联寿,徐祥德. 中低纬度环流系统的相互作用及其暴雨特征的模拟研究[J]. 大气科学,2000,24(5):669-675.