

玉米醇溶蛋白复合膜包衣对核桃仁酸败抑制效果的研究

周柏玲, 李 蕾, 孙秋雁, 段泽敏, 邓晓燕, 田志芳

(山西省农业科学院农产品综合利用研究所, 太原 030031)

摘 要: 该文针对实际生产中核桃仁在贮藏过程中容易发生氧化酸败的情况, 采用醇溶蛋白复合膜对核桃仁进行抑制氧化酸败效果的研究。结果表明: 浸涂醇溶蛋白复合膜后可使核桃仁中亚油酸与对照相比高 7.44%、过氧化值降低 14.50%、皂化值降低 3.77%、酸价降低 30.66%, 同时与对照相比在 20℃ 下可以延长货架期 250 d 以上。因此, 醇溶蛋白复合膜可以有效抑制核桃仁的氧化酸败。

关键词: 醇溶蛋白; 核桃仁; 保藏

中图分类号: S379.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2004)03-0180-04

0 引言

玉米蛋白粉是玉米淀粉生产过程中的主要副产物, 蛋白含量高达 60% 左右。其中有 40% 左右的蛋白具有醇溶性, 这种可以被醇溶解的蛋白称为玉米醇溶蛋白(Zein), 又被称为玉米胚。醇溶蛋白独特的氨基酸组成和分子结构使其具有良好的成膜性, 所形成的膜具有很强的耐水性、耐热性和耐脂性, 是一种优质的可食性蛋白成膜材料。它可以作为一种食品的保鲜包被材料, 用来保持水分、隔绝氧气、防止微生物生长^[1]。

核桃(Walnut)是世界四大干果之一。核桃果实味美而营养丰富, 深受各国人民的喜爱。核桃仁含有 60%~70% 的脂肪, 其中 90% 左右是人体必需的不饱和脂肪酸。这些不饱和脂肪酸能降低人体血清中的胆固醇, 防止动脉粥样硬化, 预防血栓形成, 并有利于婴儿大脑发育和幼儿心脏发育, 促进皮肤发育, 有助于毛发健美。然而, 油脂易受光、热、氧、水分、酶、微生物等因子影响发生氧化分解, 因此核桃仁在采后储藏和加工保藏过程中易酸败, 从而会大大降低其营养价值和商品价值。

目前, 国内外关于醇溶蛋白的研究非常活跃。醇溶蛋白的提取和成膜条件的研究已经有很多报道, 而且已将醇溶蛋白的包衣广泛应用到食品工业、医药工业以及饲料工业^[2,3]。国内有关醇溶蛋白在果蔬的涂膜保鲜方面的研究, 更是方兴未艾^[4]。本项研究针对山西土特产——核桃在生产过程中不易贮藏、在存放过程中易发生氧化酸败的问题进行了研究, 在国内外未见相关报道。

本项研究从玉米蛋白粉中提取具有优质成膜性能的玉米醇溶蛋白, 结合甘油和虫胶等成膜助剂, 对核桃仁进行包衣, 研究醇溶蛋白复合膜对核桃仁氧化酸败的抑制效果。

1 材料与方法

1.1 试验材料

核桃: 普通绵核桃, 山西省汾阳市产; 玉米蛋白粉: 购于山西省忻州市谷氨酸厂; 乙醇: 天津化学试剂三厂, 分析纯; 甘油: 天津化学试剂三厂, 分析纯; 虫胶: 上海化学试剂分装厂, 化学纯。

1.2 试验仪器

自动定氮仪: DDY-1A 型, 北京兴华真空仪表厂; 真空干燥箱: ZK-82A 型, 上海市实验仪器总厂; 气相色谱仪: GC-9A 型, 日本岛津公司; 色谱柱固定相: 1,4-二乙二醇丁酯。

1.3 试验方法

1.3.1 醇溶蛋白涂膜保鲜液配方和使用方法

1) 醇溶蛋白提取方法: 将玉米蛋白粉过 40 目筛, 用 pH 值为 6.5 的 70% 的乙醇在温度 70℃, 时间 15 min, 料液比 1:13 的条件下提取醇溶蛋白。

2) 配方: 将醇溶蛋白提取液在 80℃ 水浴中加热 30 min, 离心分离去除残渣, 上清液以 1:1 比例用 pH 值 6.5, 70% 的乙醇稀释, 加入占总量 3% 的甘油和 5% 的虫胶溶液(浓度 10%), 搅匀备用。

3) 使用方法: 将待涂膜的样品清洗晾干, 浸泡于醇溶蛋白保鲜溶液中, 待核桃仁表面均匀涂布上保鲜液后, 捞出沥干, 在 45℃ 的干燥箱中干燥 6 h。

1.3.2 强制氧化试验方法

将试验用核桃仁用配好涂膜溶液处理后与未涂膜的对照样品同时放入真空干燥箱, 抽真空, 充氧, 氧分压为 0.6~0.7 MPa, 在 40~45℃ 强制氧化, 每 24 h 取出一组样品, 测定样品系列的脂肪酸的变化。

1.3.3 核桃仁贮藏试验方法

采用 Schaal 烘箱试验法^[5,6]。分别将对照(不处理的核桃仁)和处理(用配好的涂膜溶液处理后的核桃仁)置于空气对流良好的 60±0.5℃ 的烘箱内, 每隔 24 h 取样, 提取样品的核桃油, 测定核桃油的过氧化值, 直至处理样品的过氧化值达到 12 meq/kg。

1.4 测定指标及方法

1) 脂肪酸测定方法: 气相色谱法测定强制氧化试验第 4 天的样品与对照(未涂膜)的油脂中不饱和脂肪

收稿日期: 2003-10-24 修订日期: 2004-03-15

基金项目: 山西省科技攻关项目“玉米蛋白质果蔬护色保鲜剂应用效果研究”(993009)

作者简介: 周柏玲(1963-), 女, 副研究员, 主要从事农产品综合利用研究。山西省太原市农科北路 64 号 山西省农科院农产品综合利用研究所, 030031

酸的含量:

- 2) 油脂过氧化值测定方法: GB/T 5538- 1995^[7];
- 3) 油脂酸价测定方法: GB/T 5530- 1998^[8];
- 4) 油脂皂化值测定方法: GB/T 5534- 1995^[9]。

1.5 试验结果统计方法

试验结果采用 Student t 检验方法进行处理。

2 结果与讨论

影响油脂氧化酸败的因素很多, 概括起来主要有: 光、热、氧、水分、酶和微生物等。本项研究采用醇溶蛋白对核桃仁涂膜处理, 试图隔绝外界的水分和氧气, 以期达到延长货架期的目的。

2.1 醇溶蛋白膜对核桃脂肪酸变化的影响

对样品进行 3 次平行测定, 气相色谱图均显示, 使用醇溶蛋白进行涂膜保鲜的核桃仁样品的主要不饱和脂肪酸亚油酸和亚麻酸含量高于未经处理的核桃样品(见表 1、图 1、图 2), 说明醇溶蛋白膜对核桃仁中的主要不饱和脂肪酸亚油酸和亚麻酸有明显的保护作用。

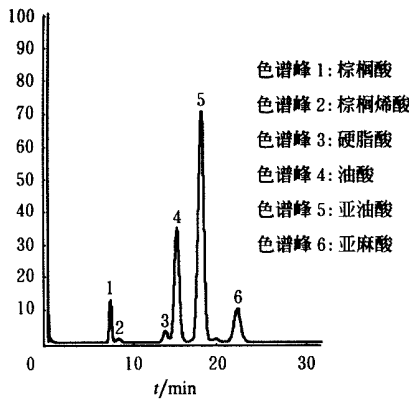


图 1 对照核桃油样品气相色谱图

Fig 1 Gas chromatography of walnut lipid sample of control

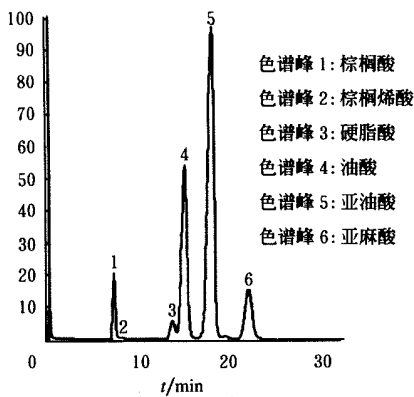


图 2 涂膜核桃油样品气相色谱图

Fig 2 Gas chromatography of walnut lipid sample of film-coated walnut

对处理样品核桃仁和对照的脂肪酸含量的结果中差异最大的配对数据——亚油酸和亚麻酸进行评价, 涂膜处理核桃仁的亚油酸高 7.44%, 亚麻酸高 3.85%。

表 1 核桃仁脂肪酸含量

Table 1 Content of fatty acid in walnut meat										%
色谱峰	1	2	3	4	5	6	7	8		
组分	棕榈酸	棕榈烯酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	花生酸	花生烯酸	其他	
对照	4.7	0.4	2.2	23.8	55.1	10.4	-	0.2	1.2	
涂膜	5.2	0.2	2.3	21.4	59.2	10.8	-	0.2	0.7	

2.2 过氧化值变化规律

油脂氧化过程中, 过氧化物的生成速度大于游离脂肪酸的生成速度, 过氧化物是油脂氧化酸败的第一个中间产物, 因此, 过氧化值升高与核桃质量的变劣关系十分密切。油脂的过氧化值是用来检验油脂中氢过氧化物含量的指标, 油脂的过氧化值越高, 说明在储藏过程中产生的氢过氧化物越高, 哈败程度越高。

表 2 核桃样品过氧化值统计检验结果

Table 2 Statistical test results of peroxide values of walnut samples

	过氧化值 6 d 的		标准差	df	t	p
	平均值/meq·kg ⁻¹					
对照	17.3217	4.1444	5	3.9034	0.0114	
涂膜	15.9383	3.5667	5			

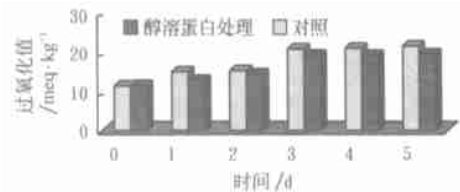


图 3 核桃油样品过氧化值的变化

Fig 3 Changes of peroxide values of walnut lipid samples

从表 2 和图 3 可以看出, 经过醇溶蛋白涂膜处理的核桃样品的过氧化值在强制氧化试验过程中明显低于对照的未处理样品, 在 t 水平为 0.95 时差异显著;

醇溶蛋白涂膜处理, 可以显著减弱核桃的氧化过程。在本试验期内, 涂膜处理样品的过氧化值平均低于对照约 1.42 meq/kg, 差异最大可达到 2.15 meq/kg;

醇溶蛋白处理的效果, 是通过蛋白质膜有效地减弱了空气中氧气透过核桃衣的过程, 从而减弱了氧化过程。

2.3 皂化值变化规律

皂化值也是表征油脂质量的指标之一。油脂的皂化是指用碱水解油脂得到甘油和高级脂肪酸的钠盐。随着油脂酸败程度的增高, 皂化值趋于增大。

表 3 核桃样品皂化值及其统计检验结果

Table 3 Statistical test results of saponification values of walnut samples

	皂化值 6 d 的		标准差	df	t	p
	平均值/Is					
对照	250.3267	7.4804	5	4.3667	0.0072	
涂膜	243.6050	3.8628	5			

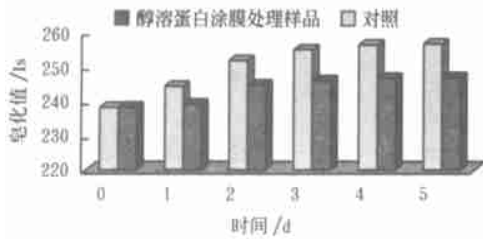


图4 核桃样品皂化值的变化

Fig 4 Changes of saponification values of walnut samples

从表3及图4可以看出,涂膜样品的皂化值均低于对照,统计检验表明涂膜样品与对照的皂化值平均数在 t 为 0.99 水平时差异显著;

在试验期间,醇溶蛋白涂膜处理可以使得核桃仁的皂化值低于对照平均达到 6.75 Is,最大可达 9.68 Is。

试验结果说明核桃样品涂敷醇溶蛋白膜,可以在一定程度上抑制核桃的酸败,延长核桃的贮藏期。

2.4 酸价变化规律

酸价,又叫酸值,是表示油脂水解酸败程度的指标,脂肪在酶和高温等作用下产生水解游离脂肪酸,从而使其酸价升高。

表4 核桃样品酸价统计检验结果

Table 4 Statistical test results of acid values of walnut samples

	酸价 6 d 的平均值	标准差	df	t	p
对照	1.0233	0.2740	5	2.7365	0.0410
涂膜	0.8117	0.0915	5		

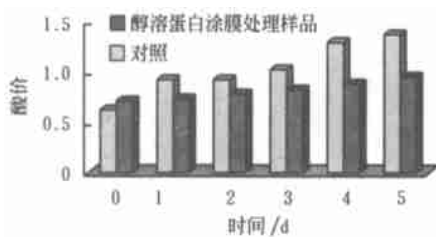


图5 核桃样品酸价的变化

Fig 5 Changes of acid values of walnut samples

通过对表4及图5可知,对照的酸价普遍高于用醇溶蛋白处理的样品,说明醇溶蛋白形成的膜可以有效抑制核桃脂肪酸的水解,在一定时间内保证核桃的质量。

试验期内,醇溶蛋白涂膜处理可使核桃仁的酸价平均低于对照 0.24 个单位,处理与对照平均之差在 t 水平为 0.95 时差异显著,说明处理效果明显。

2.5 醇溶蛋白涂膜处理对核桃保质期的影响

借鉴 Schhal 烘箱研究法,根据 Arrhenius 经验公式^[5,6],对于正常的化学反应,反应温度每升高 10℃,反应速度(反应速度常数为 K) 升高 1 倍(见公式(1))。速度常数与食品货架寿命成反比,即反应速度常数 K 越大,货架寿命 N 越短(见公式(2))。

Arrhenius 经验公式

$$\frac{K(t+10)}{Kt} = 2 \quad (1)$$

$$\frac{Nt}{N(t+10)} = 2 \quad (2)$$

温度与货架寿命系数的经验关系^[5,6],见表5。

表5 温度与货架寿命系数的关系

Table 5 Relationship between temperature and coefficient of shelflife

温度/℃	60	50	40	30	20	15	10
货架寿命系数	1	2	4	8	16	24	32

可以看出,样品采用 Schaal 烘箱试验法在 60℃ 贮藏 1 天相当于在 20℃ 室温下贮藏 16 d。

国标规定,油品的过氧化值的上限为 12 meq/kg^[5,6]。表6是采用 Schaal 烘箱试验法进行的核桃仁贮藏试验结果,可以看出,处理与对照的过氧化值达到国标上限的时间差为 16 d。据此可以推算出醇溶蛋白涂膜可以使核桃仁的货架期在 20℃ 室温下延长 256 d,即 8.53 个月。

表6 核桃仁 60℃ 贮藏试验过氧化值结果

Table 6 Results of peroxide values of walnut meat storage experiment at 60℃ meq/kg

贮藏时间/d	0	3	4	5	14	21
对照	1.81	8.53	10.76	13.05	—	—
处理	1.81	2.34	3.02	4.56	7.61	12.08

3 结论

1) 醇溶蛋白复合膜处理,可以显著抑制核桃仁的氧化酸败过程,使得过氧化值、皂化值和酸价明显降低,其中,以酸价降低效果最为明显,达 30.66%,处理效果的影响程度为:酸价 > 过氧化值 > 皂化值。

2) 醇溶蛋白复合膜处理,使得不饱和脂肪酸的氧化过程减弱,即使得核桃仁中亚油酸和亚麻酸含量与对照相比较,其中,亚油酸高出 7.44%。

3) 浸涂玉米醇溶蛋白复合膜后可以在 20℃ 室温下延长核桃仁货架期 250 d 以上。

[参考文献]

[1] 徐丽萍,张根生,刘雪雁,等.玉米醇溶蛋白复合膜的研究[J].中国粮油学报,1999,14(2):12-14

[2] 杜伟成,徐丽萍,殷丽君.玉米醇溶蛋白成膜工艺条件的探讨[J].食品科学,1997,18(1):15-18

[3] Wu Shaowen, Deland J M, Johnson L A. Factor affecting yield of zein extracted from commercial corn gluten meal[J]. Cereal Chem, 1997, 74(3): 258-263

[4] 梁少华,董秀云,刘玉兰,等.PA天然保鲜剂在果蔬保鲜中的应用研究[J].食品科学,1994,8:55-56

[5] 赵声兰,李涛,蔡绍芬,等.核桃油自氧化及其抗氧化的实验研究[J].食品工业科技,2001,22(2):27-29

[6] 赵声兰,李涛,蔡绍芬,等.几种抗氧化剂对核桃油抗氧化性能的研究[J].食品科学,2002,23(2):135-138

[7] GB/T 5538-1995,油脂过氧化值测定[S]

[8] GB/T 5534-1995,动植物油脂皂化值的测定[S]

[9] GB/T 5538-1995,动植物油脂酸价和酸度测定[S]

Inhibiting effect of zein film-coating to rancidification of walnut meat

Zhou Bailing, LiLei, Sun Qiuyan, Duan Zemin, Deng Xiaoyan, Tian Zhifang

(Institute of Food Product Comprehensive Utilization, Shanxi Academy of Agricultural Science, Taiyuan 030031, China)

Abstract Zein composite film was applied to inhibit oxidation and rancidification of the walnut meat in storage. The results indicated that the zein film coating improved the key quality indexes significantly. Compared with the control the linoleic acid of zein film coated walnut meat increased by 7.44%, peroxide value decreased by 14.50%, saponification value decreased by 3.77%, acid value decreased by 30.66% and shelf-life at 20 condition was prolonged 250 days or more. So the zein film coating can effectively inhibit oxidation and rancidification of the walnut meat.

Key words: zein; walnut meat; storage

《农业工程学报》被美国剑桥科技文摘(CSA) 收录情况通报

《农业工程学报》自 2000 年被美国剑桥科技文摘(Cambridge Scientific Abstract, 简称 CSA) 同意列为来源期刊收录以来(本刊在 2000 年第 6 期 P63 有相关报道), 所刊文章的摘要一直被正常收录。经检索, 2002 年 CSA 收录中国期刊的统计资料显示, CSA 的 18 个专业数据库中有 11 个收录《农业工程学报》, 其

中《机械工程文摘》《机械与运输工程文摘》《土木工程文摘》等 5 个数据库把本刊作为“核心期刊”收录, 即每期刊登的论文的摘要全部被收录, 其余 6 个“优先收录”(收录 50% 以上)或“选择收录”(收录 50% 以下)本刊所登载论文的摘要。

(王应宽)