

# 富含花色苷的压缩饼干在贮藏中货架期预测模型研究

陈晓铭<sup>1</sup>, 田琴<sup>1</sup>, 翟佳<sup>1</sup>, 王梓<sup>1</sup>, 张立钢<sup>2</sup>, 赵玉红<sup>1</sup>

(1. 东北林业大学林学院, 黑龙江哈尔滨 150040) (2. 东北农业大学食品学院, 黑龙江哈尔滨 150030)

**摘要:** 本文以添加花色苷的压缩饼干为对象, 测定压缩饼干的理化指标, 采用加速实验法预测产品的货架期。研究产品在加速温度实验条件下 DPPH 自由基清除率、酸价、过氧化值和色泽随贮藏时间的变化, 基于 Arrhenius 模型对反应速率常数和贮藏温度之间的关系进行拟合, 确定较优模型, 进而对货架期进行预测。结果表明: 压缩饼干的脂肪和碳水化合物含量较高, 能量密度高达 5.74 kcal/g。在一定温度条件下, 随着贮藏时间的延长, DPPH 自由基清除率下降 ( $p>0.05$ ), 色差值  $L^*$  降低 ( $p<0.05$ ), 酸价升高 ( $p<0.05$ ), 过氧化值无明显变化规律。酸价和  $L^*$  在贮藏中的变化规律遵循零级反应动力学, 综合酸价和  $L^*$  的货架期预测分析, 选用  $L^*$  的非线性拟合方程为该压缩饼干的货架期预测模型。压缩饼干的活化能为 61.99 kJ/mol, 25 °C 下预测货架期为 517.89 d。

**关键词:** 抗氧化压缩饼干; 花色苷; 反应动力学; 货架期; 预测模型

文章编号: 1673-9078(2018)02-89-96

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.02.015

## Research on prediction Model of Shelf life of Compressed Biscuit Rich in Anthocyanin during the Storage

CHEN Xiao-ming<sup>1</sup>, TIAN Qin<sup>1</sup>, ZHAI Jia<sup>1</sup>, WANG Zi<sup>1</sup>, ZHANG Li-gang<sup>2</sup>, ZHAO Yu-hong<sup>1</sup>

(1.College of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

(2.College of Food, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

**Abstract:** In this paper, the physical and chemical indexes of the compressed biscuits with anthocyanin were determined, and the shelf life of them was predicted by the accelerated testing method. The effects of storage time on the DPPH radical scavenging rate, acid value, peroxide value and color were investigated under the conditions of thermally accelerated test. Based on the Arrhenius model, the relationship between the reaction rate constant and the storage temperature was fitted to determine the optimal model, and then the shelf life was predicted. The results showed that the content of lipids and carbohydrate in the compressed biscuit were relatively high, and the energy density reached 5.74 kcal/g. Under the certain temperature conditions, DPPH scavenging rate declined ( $p>0.05$ ),  $L^*$  declined significantly ( $p<0.05$ ), and acid value increased significantly ( $p<0.05$ ) with the extension of storage time, while peroxide value had no significant change rule. Acid value and  $L^*$  followed zero-order reactions kinetic model during the storage, and the  $L^*$  was used to predict the shelf life of compressed biscuit based on the comparison of prediction of acid value and  $L^*$ . The active energy of compressed biscuit was 61.99 kJ/mol and the estimated shelf life of the anthocyanin enriched compressed biscuit was about 517.89 d at 25 °C.

**Key words:** anti-oxidative compressed biscuit; anthocyanin; reaction kinetics; shelf-life; models

压缩饼干具有能量高、体积小、使用方便和货架期长等特点。向压缩饼干中添加高能量、易产生饱腹感的物质是目前市售压缩饼干产品的一大特点, 但是依旧存在能量密度低、缺少功能性成分、适口性差等

收稿日期: 2017-07-16

基金项目: 黑龙江省大学生创新创业训练计划 (201610225118); 哈尔滨市科技创新人才专项资金项目 (2014RFQXJ071)

作者简介: 陈晓铭 (1995-), 女, 本科, 研究方向: 贮藏加工

通讯作者: 赵玉红 (1968-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 功能性食品开发

问题。国内一些学者针对这些问题对压缩饼干的配方及工艺条件等进行了不同程度的改进, 如蒲云建等<sup>[1]</sup>向压缩饼干中添加大豆寡肽, 并优化了工艺, 但仅限于压缩饼干营养强化的研究, 殷丽娟等<sup>[2]</sup>对高能食品进行了配方优化, 使其具有能量高、有营养、适口性好的优点, 但未添加功能性成分。而花色苷具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤和预防心脑血管疾病等功效<sup>[3]</sup>, 将其添加到压缩饼干中能使压缩饼干具有保健功能。同时, 国内很多学者对各种焙烤食品的货架期进行了相关的研究, 张伟等<sup>[4]</sup>采用 ASLT (Accelerated shelf-life

testing)法预测了糯小麦面包的货架期, Sakač Marijana 等<sup>[5]</sup>对无麸质荞麦饼干的货架期的模型进行了研究。但针对压缩饼干这类特殊的烘烤食品来说, 对于货架期预测模型的研究很少报道, 而对添加了花色苷的抗氧化压缩饼干的货架期的研究在国内未见报道。

根据食品在贮藏过程中主要劣变指标的变化, 将食品保质期加速测试法(ASLT)与 Arrhenius 方程模型结合起来对货架期的研究已经广泛应用于各类食品中, 这对于提高食品工厂的生产效率和经济效益有重要的意义。但很多学者在研究食品货架期的时候都只进行了食品某种特性和温度的线性拟合<sup>[6-8]</sup>。

本实验将花色苷应用到压缩饼干中, 采用食品保质期加速测试法(ASLT), 测定该压缩饼干在 65、75 和 85 °C 条件下贮藏的过程中 DPPH 自由基清除率、酸价、过氧化值、色泽的变化, 找出变化显著的指标进行反应动力学分析, 得到反应速率常数, 再将反应速率常数和温度进行 Arrhenius 方程模型的线性和非线性拟合, 并将两者的相关系数进行对比, 综合压缩饼干的品质, 筛选出最好的一种模型推算出该压缩饼干的活化能, 并进行货架期的预测。对富含花色苷的抗氧化压缩饼干的货架期的研究, 不仅能提供该产品的货架期参考模型, 更对今后控制此种压缩饼干在贮藏过程中主要劣变指标的变化提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 原料

原料(低筋小麦粉、蔗糖、果糖、无盐黄油、棕榈油、花生、食盐、泡打粉)→混合→调制面团→成型→冷冻干燥→烘焙→冷却→成型→粉碎并混合均匀→压块→包装

↑  
外拌料

(花色苷粉末、复合维生素片)

#### 1.1.2 富含花色苷的压缩饼干理化指标的测定方法

##### 1.1.2.1 富含花色苷的压缩饼干的各成分测定方法

(1) 蛋白质含量测定: 采用 GB 5009.5-85 方法测定。

(2) 总脂含量测定: 采用 GB 5009.6-85 方法测定。

(3) 碳水化合物含量的测定: 采用蒽酮比色法<sup>[9]</sup>。

(4) 花色苷含量提取及测定: 花色苷提取参照石光等<sup>[10]</sup>方法。花色苷含量的测定采用 pH 示差法<sup>[11]</sup>。取压缩饼干 10 g, 将其进行粉碎后加入浓度为 80% 的酸化甲醇并充分混合, 置于 40 °C 的恒温水浴锅中浸提 2 h。采用离心机 4000 r/min 离心 8 min, 过滤, 得到

低筋小麦粉、蔗糖、无盐黄油、棕榈油、花生、复合维生素片、食盐和泡打粉等均为市售。

花色苷: 黑龙江绿知都生物科技开发有限公司。

乳清蛋白粉、D-果糖: 安徽中旭生物科技有限公司。

#### 1.1.2 试剂

DPPH、乙醇、蒽酮、浓硫酸、盐酸、甲醇、氯化钾、醋酸钠、氢氧化钠、石油醚、酚酞、氢氧化钾、碘化钾、三氯甲烷、冰乙酸、硫代硫酸钠、可溶性淀粉和活性炭等均为国产分析纯。

#### 1.1.3 仪器与设备

DFL-24 远红外线食品烘炉, 广州市白云区宝源厨房设备厂; KFB-CP1/2 压缩饼干机, 上海酷发食品机械有限公司; ZDHW-8A 全自动量热仪, 鹤壁市新天科煤质仪器有限公司; LHS-250HC-1 型恒温恒湿箱, 上海一恒科学仪器有限公司; H.S 电热恒温水浴锅, 沈阳莱柏利德有限公司; YP2001N 台秤, 上海精密科学仪器有限公司; JA-2003 分析天平, 上海良品仪器有限公司; PFS-200 封口机, 浙江真空包装机器厂; Sz-4 旋转蒸发仪, 沈阳莱柏利德有限公司; TV-1810 紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器责任有限公司; TDL-5W 台式低速离心机, 湖南星科科学仪器有限公司; DC-P3 全自动测色色差仪, 北京市兴光测色仪器公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 压缩饼干的制作

滤液, 用 0.01% 的盐酸溶液将其定容至 100 mL。取上清液于烧杯中。用移液管分别移取 1 mL 样液 2 份, 分别用 pH 1.0、pH 4.5 的缓冲液充分混合并定容至 10 mL。室温下避光反应 1 h。配制空白样: 取 1 mL 蒸馏水, 分别用 pH 1.0、pH 4.5 的缓冲液定容至 10 mL。以空白样作对照, 用分光光度计分别测定 510 nm 和 700 nm 处的波长, 花色苷含量计算公式如(1)所示:

$$c(\text{mg}/100\text{g}) = \frac{A \times DF \times V \times M_w}{\epsilon \times l \times m} \times 100$$

式中:  $A$  为吸光值;  $DF$  为稀释倍数;  $V$  为最终体积, mL;  $M_w$  为分子量(以矢车菊素-3-葡萄糖苷为标准, 449.4 g/mol);  $\epsilon$  为消光系数, 26900 L/(cm·mg);  $l$  为光程, 1 cm;  $m$  为样品的质量, g。

1.2.2.2 能量的测定及能量密度的计算

采用氧弹量热法<sup>[12]</sup>稍作修改测定样品的能量：称取一定量的样品并记录样品的质量  $m$ ，依次按下“发热量”、“输入样品的质量”、“设定”。待仪器显示点火成功，15 min 后仪器打印出高位和低位热量值、热容量、样品质量等信息，取高位热量值为所测样品总热值  $W$ 。

根据以下的公式计算出压缩饼干的能量密度  $ED$ ：

$$ED(kcal/g) = \frac{W}{m}$$

1.2.2.3 颜色的测定

利用 CIE  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  色度体系<sup>[13]</sup>测定  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  的变化， $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  所对应的含义见表 1。其中  $L^*$  越大，则说明饼干颜色越明亮，反之则越暗。实验中采用色差计对除去外包装后的饼干进行测定，每次取 10 个测量值的平均值。

表 2 DPPH 自由基清除率的测定设计表

Table 2 Design of DPPH radical scavenging test

比色皿编号	1	2	3
吸光度	$D_0$	$D_1$	$D_2$
溶液	2.50 mL $6.35 \times 10^{-5}$ mol/L DPPH 溶液和 1.50 mL 无水乙醇	2.50 mL $6.35 \times 10^{-5}$ mol/L DPPH 和 1.50 mL 的样品上清液	2.50 mL 无水乙醇溶液和 1.50 mL 样品上清液

采用可见分光光度计，以无水乙醇作为空白对照，测定表 2 中各溶液在 517 nm 下的吸光度，每个样品平行 3 组实验。

按照下列公式计算压缩饼干的 DPPH 自由基清除率：

$$\text{自由基清除率} / \% = \frac{D_0 - (D_2 - D_1)}{D_0} \times 100$$

1.2.2.5 油脂的提取

采用石油醚浸泡法<sup>[15]</sup>，相比于索式提取法，石油醚浸泡法更方便简单。取压缩饼干样品 60 g，将其粉碎，并平均分装于 6 个 250 mL 的具塞锥形瓶中，在每个锥形瓶中加入 100 mL 的石油醚（沸程为 30~60 °C）浸泡饼干，放置 18~24 h，然后将石油醚和饼干的混合物倒入抽滤瓶中抽滤 12 min，取上清液在 45 °C 条件下旋转蒸发 10 min，回收溶剂，并得到油脂。

1.2.2.6 酸价的测定

采用 GB/T 5530-2005 中的方法略作修改：采用活性炭吸附花色苷所产生的色泽，并进行过滤得到滤液，将滤液分液后取上层清液为所要测的油脂。

1.2.2.7 过氧化值的测定

采用 GB/T 5538-2005 中的方法略作修改：采用活性炭吸附花色苷所产生的色泽，并进行过滤得到滤液，将滤液分液后取上层清液为所要测的油脂。

1.2.3 贮藏

表 1 CIE  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  色度空间中各物理量含义表

Table 1 The meanings of physical quantity in CIE,  $L^*$ ,  $a^*$ , and

$b^*$  Chrominance space

项目	$L^*$	$a^*$		$b^*$	
		+a	-a	+b	-b
含义	亮度	红色	绿色	黄色	蓝色

1.2.2.4 DPPH 自由基清除率的测定

参照分光光度计法<sup>[14]</sup>。准确称取 2.5 mg DPPH 粉末，用无水乙醇先将其溶解再定容到 100 mL 容量瓶中，配置成浓度为  $6.35 \times 10^{-5}$  mol/L DPPH 溶液。取 10 g 压缩饼干，将其进行粉碎，并用无水乙醇按一定的比例将其适当地稀释，研磨成匀浆液。采用离心机以 4000 r/min 的转速离心 12 min。按照表 2 分装于各个试管中并充分混合，室温下避光反应 20 min。

将制作好的压缩饼干（每块压缩饼干为圆柱体形状，直径为 5 cm、高度为 1.5 cm）放在 15 个铝箔食品包装袋内，每袋装入约 100 g 的压缩饼干，用封口机封好，并分别置于 65、75、85 °C 的恒温恒湿箱内贮藏，每个恒温恒湿箱内分别放置 5 袋压缩饼干，分别间隔 6、4、2 d 取出一袋，测定压缩饼干的色泽、DPPH 自由基清除率、酸价、过氧化值的变化。每个温度下每个指标分别测 6 组。

1.2.4 食品反应基本动力学模型

在只考虑温度的情况下，大多数食品在贮藏过程中所发生的品质变化符合零级反应动力学原理（1）、一级反应动力学原理（2），故可以研究主要劣变指标与温度的关系，将在不同的温度下测得的酸价和  $L^*$  随时间的变化分别用原理（1）、（2）来分析并进行拟合，筛选出拟合程度较高的速率方程，并确定反应级数及不同温度下的反应速率常数。

$$A = A_0 \pm kt \tag{1}$$

$$A = A_0 \times e^{\pm kt} \tag{2}$$

式中： $A_0$  为初始食品因子， $d^{-1}$ ； $t$  为贮藏时间， $d$ ； $k$  为反应速率常数， $d^{-1}$ ； $A$  为最终食品品质因子。

以 GB/T 5530-2005 中规定的压缩饼干的酸价的最高限度为参考值，以不可接受的  $L^*$  为参考值。

1.2.5 货架期预测模型的建立

Arrhenius 方程模型在食品中已经得到了广泛的



应用，它可以对基于温度变化的食品贮藏保质期进行很好的预测，其非线性拟合方程表达式如(3)：

$$A = A_1 \times e^{-\frac{E_a}{kt}} \quad (3)$$

式中： $A_1$ 为指前因子，也可作为表观频率因子， $d^{-1}$ ； $k$ 为不同温度下的反应速率常数， $d^{-1}$ ； $E_a$ 为反应的活化能， $kJ/mol$ ； $T$ 为绝对温度， $K$ ； $R$ 为气体常数， $8.314 J/mol$ 。

Arrhenius 方程模型的线性拟合方程表达式为：

$$\ln k = \ln A_1 - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

### 1.2.6 数据分析

采用 Excel 2003 对数据进行分析，所得结果为平均值±标准差值 ( $\bar{X} \pm S, n=3$ )，采用 origin (9.0) 统计软件对数据进行分析，差异显著判断标准为  $p < 0.05$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 富含花色苷的压缩饼干的理化指标测定

#### 结果

从表 3 可以看出，此压缩饼干的脂肪和碳水化合物的含量较高，能量密度可达  $5.74 \text{ kcal/g}$ ，花色苷含量为  $0.30\%$ ，压缩饼干的 DPPH 自由基清除率高达  $93.71\%$ ，第 0 d 时的压缩饼干酸价、过氧化值都较低。因此可将其作为具有抗氧化功能的高能食品进行应用。

表 3 富含花色苷的压缩饼干的理化指标

Table 3 Results of physical and chemical indexes of compressed biscuit with anthocyanin enriched

理化指标	测定结果
蛋白质/%	16.02±0.15
脂肪/%	32.36±0.21
碳水化合物/%	53.42±0.17
花色苷/%	0.30±0.011
能量密度/(kcal/g)	5.74±0.15
$L^*$	11.60±0.10
DPPH 自由基清除率/%	93.71±1.08
酸价/(mg/g)	1.31±0.013
POV/(g/100 g)	0.0070±0.001

### 2.2 贮藏温度和时间变化对色差值 $L^*$ 、 $a^*$ 、

#### $b^*$ 的影响

在不同温度下贮藏时压缩饼干的色差值  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  的变化情况如图 1 所示：

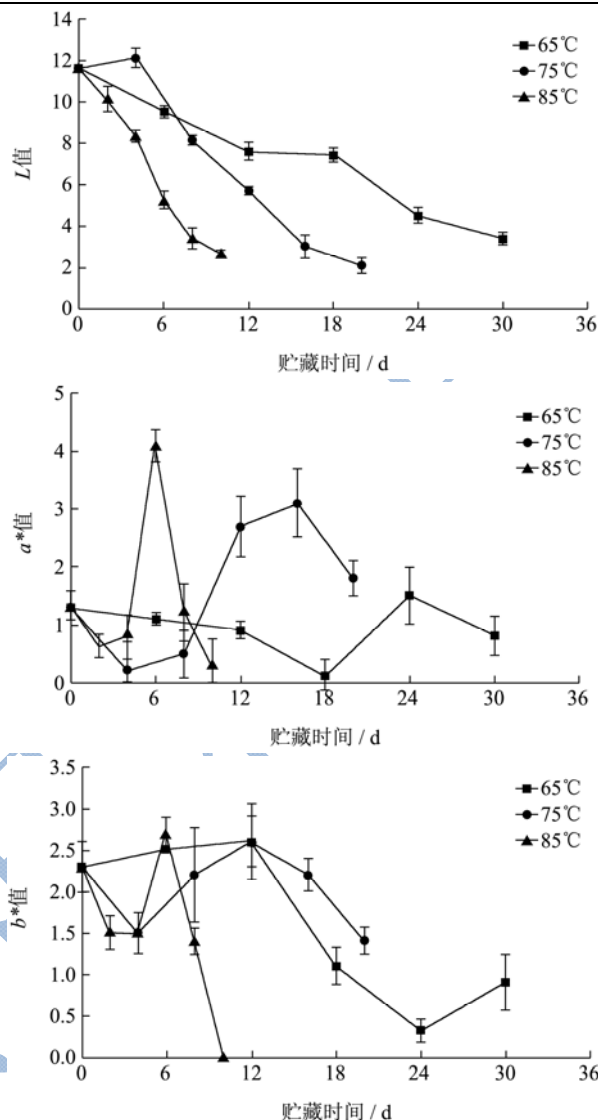


图 1 温度和贮藏时间变化对色差值  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值的影响

Fig.1 Effects of storage temperature and time on the value of  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  value

由图 1 可以看出，在较高的温度 ( $65、75、85 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 条件下，温度相同时，随着贮藏时间的延长， $L^*$  均逐渐下降，且变化显著 ( $p < 0.05$ )；温度越高， $L^*$  下降得越快。根据感官评定结果，当  $L^*$  为 4 时则为不可接受值。但是对于  $a^*$  和  $b^*$  随贮藏时间的变化，则无明显规律，但变化较大，说明色差变化受温度影响很大，颜色在加速条件下能较大幅度地影响压缩饼干的品质。赵玉红等<sup>[16]</sup>在研究不同杀菌温度对黑加仑果汁颜色的影响时，发现温度越高，花色苷的  $L^*$  降低，这符合本实验的结果。这是因为花色苷颜色较深，是影响该压缩饼干颜色值的最大因素，而花色苷的稳定性易受多种因素影响，如温度、氧气、Vc、光照、糖及糖酵解产物等<sup>[17]</sup>。在本实验中，温度的升高和贮藏时间的延长能加快花色苷降解的速度，因此加快了褐变速度。

因为  $L^*$  随贮藏时间的延长变化显著，我们将选用

该指标作反应动力学分析。

### 2.3 贮藏温度和时间变化对 DPPH 自由基清除率的影响

除率的影响

在不同温度下贮藏时压缩饼干对 DPPH 自由基清除率的影响情况如图 2 所示:

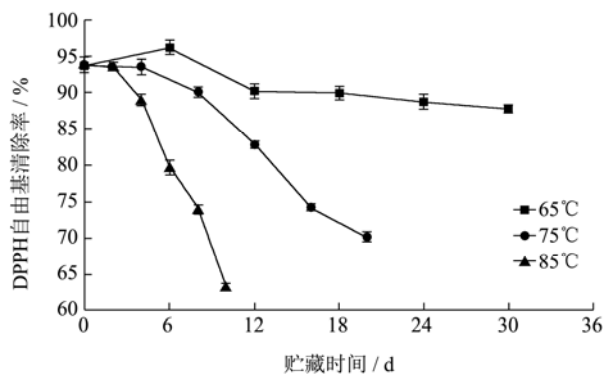


图 2 贮藏温度和时间变化对 DPPH 自由基清除率的影响

Fig.2 Effects of storage temperature and time on DPPH radical scavenging rate

由图 2 可知, 当温度不变时, 压缩饼干的 DPPH 自由基清除率随贮藏时间的延长处于下降的趋势, 且随着温度的升高, DPPH 自由基清除率下降得越快, 85 °C 时 DPPH 自由基清除率随贮藏时间的延长急剧下降。但总体上说变化不显著 ( $p>0.05$ )。这与 Sui Xiaonan 等<sup>[18]</sup>在研究贮藏温度和时间对花色苷的抗氧化能力的影响时所得到的结果一致。在贮藏初期, 压缩饼干的 DPPH 自由基清除率高达 90% 以上, 这是因为添加到压缩饼干中的花色苷本身具有较强的抗氧化能力, 但花色苷在高温下容易降解的特性使压缩饼干对 DPPH 自由基的清除能力下降。因为花色苷是影响压缩饼干的 DPPH 自由基清除率的主要原料, 所以测定 DPPH 自由基清除率可间接反映花色苷降解程度。

### 2.4 贮藏温度和时间变化对酸价的影响

在不同温度下贮藏时压缩饼干酸价的变化情况如图 3 所示:

由此可得, 在较高的温度 (65、75、85 °C) 条件下, 温度相同时, 随着贮藏时间的延长, 压缩饼干的酸价逐渐升高, 且变化显著 ( $p<0.05$ ); 温度越高, 酸价升高得越快, 85 °C 条件下压缩饼干的酸价在第 10 d 时已经超过了国家限定值 (5.0 mg/g), 说明贮藏过程中酸价是衡量压缩饼干品质变化的特征指标。孟萌菲等<sup>[19]</sup>在研究压缩饼干在贮藏过程中劣变指标的变化时, 发现随着贮藏时间的延长和温度的升高其酸价逐渐上升, 这与本实验结果相符。这是因为油脂的酸价

受温度影响较大<sup>[20]</sup>, 温度越高, 随着贮藏时间的延长, 脂肪发生缓慢水解, 游离脂肪酸数目增加, 油脂酸败的程度加深。因为酸价随贮藏时间的延长变化显著, 我们将选用该指标进行反应动力学分析。

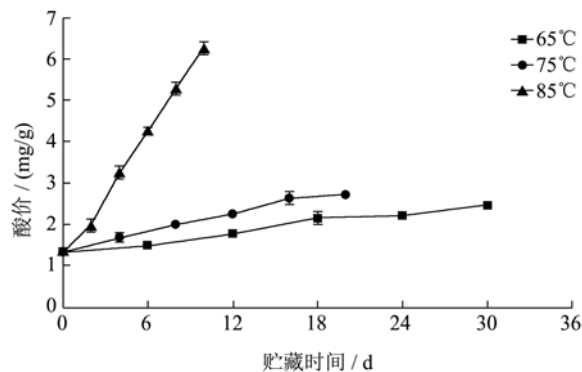


图 3 贮藏温度和时间对酸价的影响

Fig.3 Effects of storage temperature and time on acid value

### 2.5 贮藏温度和时间对 POV 的影响

在不同温度下贮藏时压缩饼干 POV 的变化情况如图 4 所示:

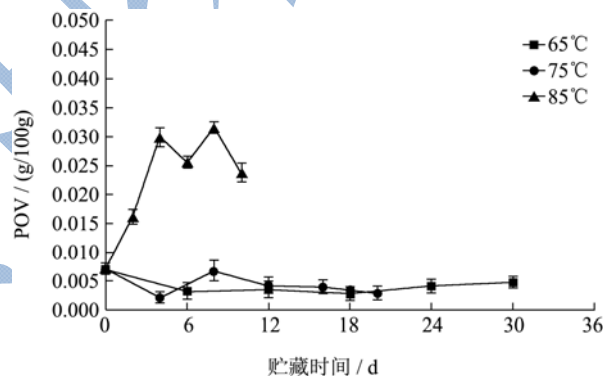


图 4 贮藏温度和时间对 POV 的影响

Fig.4 Effects of storage temperature and time on POV value

从图 4 可以看出, 在 65、75 °C 下贮藏, 压缩饼干的过氧化值变化不明显 ( $p>0.05$ ), 而在 85 °C 下贮藏时, 过氧化值变化较大, 但没有明显的规律。在测定时间范围内, 各个贮藏温度下压缩饼干的过氧化值远远低于国家最高限定值 (0.25 g/100 g)。马月等<sup>[21]</sup>在研究能量棒在贮藏的过程中过氧化值的变化时, 发现能量棒的过氧化值在测定范围内无明显变化, 因为某些美拉德反应产物能抑制油脂氧化过程。而在本实验中, 也得到了相似的结论。这可能是因为花色苷及糖基化反应所得产物具有抗氧化性, 抑制了油脂的氧化, 但在 85 °C 的高温条件下贮藏时, 随着花色苷的加速降解, 油脂氧化程度加深, 过氧化值变化较大。

### 2.6 基于温度因素的反应动力学研究

有文献表明<sup>[22-24]</sup>, 将样品放置三个不同温度下贮藏

藏并测定其贮藏过程中的劣变指标的变化即可预测其货架期,这样就避免了多个温度下进行实验的繁琐步骤,故将压缩饼干在三个温度下贮藏并测定劣变指标的变化。根据贮藏过程中压缩饼干 DPPH 自由基清除率、色泽、酸价、过氧化值的测定结果,发现压缩饼

干的酸价和  $L^*$  随贮藏时间的延长变化显著 ( $p < 0.05$ ) 且规律明显,所以采用 origin(9.0)对富含花色苷的压缩饼干的酸价和  $L^*$  进行零级、一级反应动力方程的拟合,得到了零级和一级反应回归方程和相关系数  $R^2$ ,如表 4 所示:

表 4 富含花色苷的压缩饼干在不同温度下贮藏时酸价和  $L^*$  的回归方程

Table 4 Acid value and  $L^*$  regression equation of Compressed Biscuit rich in anthocyanin during storage at different temperatures

项目	贮藏温度 T/°C	零级反应		一级反应	
		回归方程	相关系数 $R^2$	回归方程	相关系数 $R^2$
酸价	65	$A=1.31+0.039t$	0.9633	$A=1.37e^{0.020t}$	0.9540
	75	$A=1.37+0.072t$	0.9804	$A=1.46e^{0.034t}$	0.9448
	85	$A=1.61+0.51t$	0.9943	$A=1.74e^{0.13t}$	0.9536
$L^*$	65	$A=11.35-0.27t$	0.9636	$A=11.79e^{-0.036t}$	0.9424
	75	$A=12.61-0.55t$	0.9323	$A=13.14e^{-0.072t}$	0.8568
	85	$A=11.71-0.97t$	0.9703	$A=12.34e^{-0.14t}$	0.9406

由表 4 可以看出,相比于一级反应来说,零级反应的拟合效果更好,故本实验采用零级反应动力学模型来描述该压缩饼干酸价和  $L^*$  的变化。Wang Bo 等<sup>[25]</sup>研究表明对于含油量高的压缩饼干来说,贮藏过程中酸价是其变质的主要因素。参考赵玉红等<sup>[26]</sup>对黑加仑果汁中花色苷的贮藏稳定性的探究,本实验选择酸价和  $L^*$  为指标来探究货架期终点。

的非线性拟合方程预测货架期效果较好,这与本实验结果相符。酸价和  $L^*$  的非线性拟合效果都较好,而  $L^*$  的非线性拟合效果更好,相关系数  $R^2$  达到了 0.9954。这可能是因为酸价能反映压缩饼干的质量变化, $L^*$  能反映此富含花色苷的压缩饼干的色泽变化基于公式 (3) 对酸价和  $L^*$  的  $k-T$  (反应速率和温度) 进行非线性拟合,如图 6 所示:

### 2.7 富含花色苷的压缩饼干货架期预测模型

基于方法中公式 (4) 对酸价和  $L^*$  的  $\ln k-1/T$  进行线性拟合,如图 5 所示:

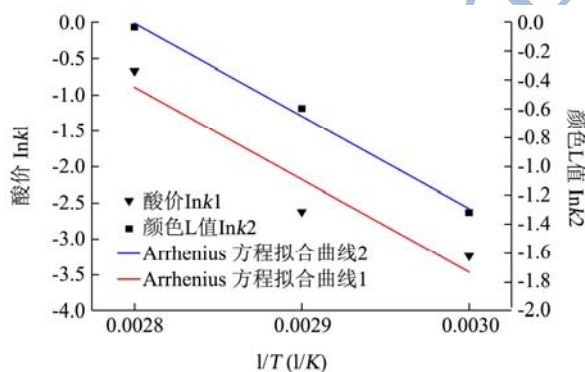


图 5 酸价和  $L^*$  的  $\ln k-1/T$  的线性拟合图

Fig.2 Effects of storage temperature and time on DPPH radical scavenging rate

根据图 5 和图 6 所得 Arrhenius 方程模型线性拟合和非线性拟合方程,得到了拟合回归方程和相关系数  $R^2$ ,并计算出活化能,如表 5 所示:

从表 5 可以看出,酸价和  $L^*$  的非线性拟合效果都比线性拟合效果更好,Fonseca Susana 等<sup>[27]</sup>在研究蔬菜水果的货架期模型时,发现采用 Arrhenius 方程模型

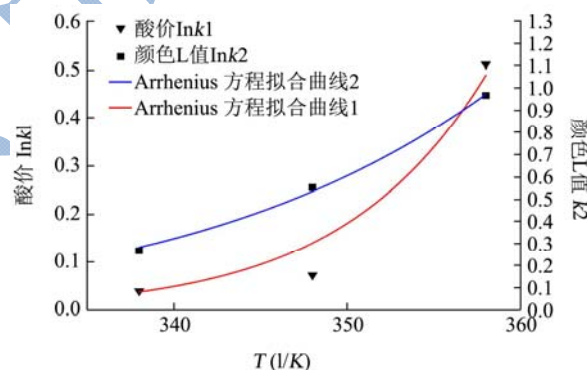


图 6 酸价和  $L^*$  的  $k-T$  (反应速率和温度) 非线性拟合图

Fig.6 Nonlinear  $k$  vs.  $T$  (reaction rate vs. temperature) fitting graph of acid value and  $L^*$  value

在线性拟合过程中,将  $\ln k$  和  $1/T$  进行拟合时,采用 Excel 2003 软件对温度  $T$  和各温度下各指标的反应速率常数  $k$  的处理中产生了误差,此误差影响了货架期预测的精度。而在非线性拟合过程中,直接采用 origin(9.0)将温度  $T$  和各温度下各指标的反应速率常数  $k$  进行拟合,这样就避免了一次误差。故选用酸价和  $L^*$  的非线性拟合方程模型作为最终货架期预测模型,根据本实验测得的酸价和  $L^*$  的起始值分别为 1.31 mg/g 和 11.60,再根据公式 (1),可推算其在较低温度下反应速率常数和货架期,如表 6 所示:



表 5 Arrhenius 方程模型的线性和非线性拟合效果及活化能表

Table 5 Results and active energy of linear  $\ln k$  vs.  $1/T$  fitting and nonlinear  $k$  vs.  $T$  (reaction rate vs. temperature) fitting based in Arrhenius' equation model

项目	酸价	$L^*$
线性拟合回归方程	$\ln k_1 = -\frac{12852.51}{T} + 37.59$	$\ln k_2 = -\frac{6394.20}{T} + 17.90$
$E_{a1}/(\text{kJ/mol})$	106.86	53.41
$R^2_1$	0.8337	0.9896
非线性拟合回归方程	$k_1 = 3.95 \times 10^{18} e^{\frac{-14386.17}{T}}$	$k_2 = 1.08 \times 10^9 e^{\frac{-7457.05}{T}}$
$E_{a2}/(\text{kJ/mol})$	119.61	61.99
$R^2_2$	0.9269	0.9954

表 6 富含花色苷的压缩饼干的货架期预测值

Table 6 Shelf-life prediction of the compressed biscuit with anthocyanin enriched

关键指标	回归方程	$R^2$	25 °C 下反应速率常数 $k/d^{-1}$	预测 25 °C 下的货架期/d
酸价	$k_1 = 3.95 \times 10^{18} e^{\frac{-14386.17}{T}}$	0.9269	0.0043	857.44
$L^*$	$k_2 = 1.08 \times 10^9 e^{\frac{-7457.05}{T}}$	0.9954	0.015	517.89

对于压缩饼干这类含油脂高的食品来说，酸价能反映压缩饼干的质量变化，预测模型为：

$$k_1 = 3.95 \times 10^{18} e^{\frac{-14386.17}{T}}$$

货架期为 857.44 d。但为了防止花色苷褐变，我们将选用  $L^*$  指标来预测富含花色苷的压缩饼干的货架期模型：

$$k_2 = 1.08 \times 10^9 e^{\frac{-7457.05}{T}}$$

货架期为 517.89 d。

该压缩饼干在制作的过程中未添加防腐剂，只是用铝箔食品包装袋密封包装，未真空包装。而且在较高温度的贮藏条件下，富含花色苷的压缩饼干容易产生褐变，这是因为花色苷具有不稳定、易降解的特性。而该压缩饼干在 25 °C 条件下的预测货架期为 517.89 d。

### 3 结论

富含花色苷的压缩饼干具有较强的 DPPH 自由基清除能力和较高的能量密度，因此可以作为具有抗氧化功能的高能食品进行应用。在贮藏的过程中，酸价和  $L^*$  遵循零级反应动力学模型，综合分析，适宜采用  $L^*$  的非线性拟合方程来判断该压缩饼干的货架期预测模型，其回归方程为：

$$k_2 = 1.08 \times 10^9 e^{\frac{-7457.05}{T}}$$

活化能为 61.99 kJ/mol，25 °C 条件下预测货架期为 517.89 d。

为了降低花色苷的降解速度和油脂的氧化速度，建议在制作压缩饼干的过程中，将花色苷在外拌料步骤中加入，制作好的压缩饼干应采用真空密封包装，并在低温避光条件下贮存，该货架期能大大延长。

### 参考文献

[1] 蒲云健,梁歧,石柱春.功能性寡肽饼干的研究[J].食品科学,2005,26(5):276-279  
PU Yun-jian, LIANG Qi, SHI Gui-chun. Processing study of the functional soybean oligopeptide biscuit [J]. Food Science, 2005, 26(5): 276-279

[2] 殷利娟,阮美娟,钟维庚,等.高能食品配方设计与优化[J].食品研究与开发,2012,33(1):74-77  
YIN Li-juan, RUAN Mei-juan, ZHONG Wei-geng, et al. The research and development of instant high-energy food formula [J]. Food Research and Development, 2012, 33(1): 74-77

[3] Stefania C, Simone C, Giuseppe B. Evaluation of processing effects on anthocyanin content and colour modifications of blueberry (*Vaccinium spp.*) extracts: comparison between HPLC-DAD and CIELAB analyses [J]. Food Chemistry, 2017, 232(1): 114-123

[4] 张伟,张焕新.糯小麦面包的研制及货架期预测[J].食品研究与开发,2015,36(2):60-64

- ZHANG Wei, ZHANG Huan-xin. Development and shelf-life evaluation of waxy wheat flour bread [J]. Food Research and Development, 2015, 36(2):60-64
- [5] Marijana S, Mladenka P, Anamarija M. Shelf-life prediction of gluten-free rice-buckwheat cookies [J]. Journal of Cereal Science, 2016, 69: 336-343
- [6] 张建,赵武奇,方媛,等. 樱桃仁油的氧化稳定性及货架期预测[J]. 中国油脂, 2016, 41(4):78-82
- ZHANG Jian, ZHAO Wu-qi, FANG Yuan, et al. Oxidation stability and shelf life prediction of cherry kernel oil [J]. China Oils and Fats, 2016, 41(4): 78-82
- [7] 孙增辉. 包装烘焙食品货架寿命预测研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2011
- SUN Zeng-hui. Study on shelf life prediction of packaged baking food [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2011
- [8] Aleš R, Michal V, Helena Č. Stability of nutritionally important compounds and shelf life prediction of tomato ketchup [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99(4): 465-470
- [9] 翁霞,辛广,李云霞. 蒽酮比色法测定马铃薯淀粉总糖的条件研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(17):86-88
- WENG Xia, XIN Guang, LI Yun-xia. Study on determination conditions of total sugar from potato starch by anthrone colorimetry [J]. Food Research and Development, 2013, 34(17): 86-88
- [10] 石光,张春枝,陈莉,等. 蓝莓果实中花色苷提取工艺的研究[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(4):7-10
- SHI Guang, ZHANG Chun-zhi, CHEN Li, et al. The extraction of anthocyanin from cultivated blueberry [J]. Food Research and Development, 2008, 29(4): 7-10
- [11] Mirsaeedghazi H, Emam-Djomeh Z, Ahmadkhaniha R. Effect of frozen storage on the anthocyanins and phenolic components of pomegranate juice [J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 51(2): 382-386
- [12] 胡靖. 自动量热仪的使用与维护[J]. 煤质技术, 2008, 2:28-30
- HU Jing. Usage and maintenance of automatic calorimeter [J]. Coal Quality Technology, 2008, 2: 28-30
- [13] Cheryl Chung, Thananunt Rojanasasithara, William Mutilangi. Stabilization of natural colors and nutraceuticals: inhibition of anthocyanin degradation in model beverages using polyphenols [J]. Food Chemistry, 2016, 212(1): 596-603
- [14] Gracy K F O, Thiago F T, Raquel M F S. Batch-injection analysis with amperometric detection of the DPPH radical for evaluation of antioxidant capacity [J]. Food Chemistry, 2016, 192(1): 691-697
- [15] 陈瑶. 油炸食品中油脂过氧化物含量的快速测定[D]. 天津: 天津科技大学, 2012
- CHEN Yao. Rapid determination of the content of peroxide in fried food [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2012
- [16] 赵玉红,刘瑞颖,张立钢. 巴氏杀菌对黑加仑果汁特性和DPPH自由基清除能力的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 37(15):140-144,217
- ZHAO Yu-hong, LIU Rui-ying, ZHANG Li-gang. Pasteurization treatment effects on properties and DPPH scavenging capacity of blackcurrant juice [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(15): 140-144, 217
- [17] 孙建霞,张燕,胡小松,等. 花色苷的结构稳定性与降解机制研究进展[J]. 中国农业学, 2009, 3:996-1008
- SUN Jian-xia, ZHANG Yan, HU Xiao-song, et al. Structural stability and degeneration mechanisms of anthocyanins [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2009, 3: 996-1008
- [18] Xiaonan S, Solène B, Weibiao Z. Changes in the color, chemical stability and antioxidant capacity of thermally treated anthocyanin aqueous solution over storage [J]. Food Chemistry, 2016, 192(1): 516-524
- [19] 孟萌萌,肖龙恩,李博. Weibull 危害分析法研究压缩饼干的主要劣变指标[J]. 食品工业科技, 2015, 36(10):339-343,348
- MENG Meng-fei, XIAO Long-en, LI Bo. Study on the deterioration indexes of compressed biscuits by Weibull hazard analysis, 2015, 36(10): 339-343, 348
- [20] JuHee S, Mi-Ja K, Young-Jun K. Monitoring changes in acid value, total polar material, and antioxidant capacity of oils used for frying chicken [J]. Food Chemistry, 2017, 220(1): 306-312
- [21] 马月,董新娜,李博. 能量棒贮藏过程中美拉德反应对油脂氧化的影响[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(2):79-84
- MA Yue, DONG Xin-na, LI Bo. Effect of millard reaction on lipid oxidation in the energy bar during the storage [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(2):79-84
- [22] Kanavouras F A C. Shelf-life predictions for packaged olive oil based on simulations [J]. Food Chemistry, 2006, 96(1): 48-55
- [23] M Bili P S T. Evaluation of shelf life of flavored dehydrated products using accelerated shelf life testing and the weibull hazard sensory analysis [J]. Developments in Food Science, 1998, 40: 627-637
- [24] Ni Y, Joanne H, Robert L. Impact of flavour solvent



- (Propylene Glycol or Triacetin) on Vanillin, 5-(Hydroxymethyl)furfural, 2,4-Decadienal, 2,4-Heptadienal, structural parameters and sensory perception of shortcake biscuits over accelerated shelf life testing [J]. Food Chemistry, 2013, 141(2): 1354-1360
- [25] Bo W, Longen X, Liangping J. Evaluation of accelerated test factors through the development of predictive models in vacuum-packaged compressed biscuits [J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(7): 1618-1628
- [26] 赵玉红,贾琳娜,赵铁楠,等.黑加仑果汁中花色苷的贮藏稳定性[J].食品科学,2014,35(20):301-307  
ZHAO Yu-hong, JIA Lin-na, ZHAO Tie-nan, et al. Storage stability of anthocyanins in blackcurrant juice [J]. Food Science, 2014, 35(20): 301-307
- [27] Susana C F, Fernanda A R O, Jeffrey K B. Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review [J]. Journal of Food Engineering, 2002, 52(2): 99-119

现代食品科技