

基于不同杀菌方式的杜仲籽油-苹果汁复合饮料贮藏稳定性评价

王小媛¹, 耿君君¹, 靳学远², 牛涵¹, 王龙霞³

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 海南科技职业大学 临床医药学院, 海南 海口 571137;
3. 河南省计量标准和产品质量检验检测中心, 河南 郑州 450000

摘要: 分别采用热处理和低温等离子体处理对杜仲籽油-苹果汁复合饮料进行杀菌, 在 20 ℃、30 ℃ 和 40 ℃ 贮藏温度下, 定期测定两种杀菌方式复合饮料的感官评分、菌落总数、理化性质、抗氧化能力、粒径等品质指标, 研究复合饮料在贮藏期间的品质变化, 并以感官评分为指标对比分析化学反应动力学模型和 Q_{10} 模型对复合饮料货架期的预测效果。结果表明: 两种杀菌方式复合饮料的菌落总数均未检出, 但其品质均有不同程度的降低, 其中低温等离子体处理复合饮料的劣变速度低于热处理复合饮料, 且表现出更高的稳定性; 化学反应动力学模型能提供更稳定的预测精度, 利用此模型预测 4 ℃ 贮藏温度下, 热处理和低温等离子体处理复合饮料的货架期分别为 137.52 d 和 191.57 d。低温等离子体处理更有利于保持杜仲籽油-苹果汁复合饮料的感官品质和营养价值, 并使其获得更长的货架期。

关键词: 杜仲籽油; 苹果汁; 复合饮料; 贮藏稳定性; 货架期预测模型

中图分类号: TS201.1 **文献标识码:** A

0 引言

杜仲籽油具有保护心脏、调节炎症反应、改善中枢神经系统功能等积极作用, 早在 2009 年即被批准为食品新资源。但杜仲籽油不溶于水、易产生油腻感, 且所含 α -亚麻酸等活性物质在高温下极易被氧化^[1], 故不宜将其直接添加到食品中^[1-2]。乳液对油脂具有包埋作用, 将杜仲籽油与水相调制成乳液,

不仅可保护杜仲籽油的营养物质, 还可减缓这些营养物质被氧化^[3]。苹果汁含有多种维生素、酚类等营养物质^[4], 且气味清香、口感酸甜。利用苹果汁与杜仲籽油进行调和制备复合饮料, 不仅可丰富苹果汁口感, 还因不涉及常规烹调方法, 能更好地保留杜仲籽油的营养物质。

在贮藏过程中, 饮料会不可避免地发生不同程度的品质劣变。热处理是一种常见的杀菌方式, 除

收稿日期: 2023-08-28; 修回日期: 2023-10-10; 出版日期: 2024-02-15

基金项目: 海南省重点研发计划项目 (ZDYF2021XDNY143); 河南省科技攻关项目 (212102110345)

作者简介: 王小媛 (1986—), 女, 河南省郑州市人, 郑州轻工业大学副教授, 博士, 主要研究方向为果蔬加工及安全控制。E-mail: wang459381@163.com

通信作者: 王龙霞 (1978—), 女, 河南省郑州市人, 河南省计量标准和产品质量检验检测中心高级工程师, 主要研究方向为果蔬深加工。E-mail: 2671724100@qq.com

了杀灭微生物外,还能灭活与饮料劣变有关的酶,同时也会对饮料中的热敏性物质造成影响^[5]。低温等离子体处理是一种新兴的绿色非热食品加工技术,能以低效能获得优良的杀菌效果,其中微生物杀灭效率受等离子体体系、处理参数等的影响^[6]。使用低温等离子体进行杀菌可降低成本并有效保持食品原有的品质,是热处理的适宜替代方案^[7]。

追踪了解食品在贮藏期间的品质变化及进行货架期预测对食品工业化生产至关重要。化学反应动力学方程能反映食品品质指标变化与贮藏时间的关系^[8],可利用其预测食品货架期^[9];Arrhenius 方程是目前应用较广泛的能体现食品动力学反应速率与温度关系的数学模型^[10]; Q_{10} 模型属于利用加速试验法预测货架期的一种方法, Q_{10} 代表食品品质指标变化速率对温度的敏感程度^[11]。S. M. Jafari 等^[11]研究发现,通过货架期加速测试,采用 Arrhenius 方程和 Q_{10} 模型建立货架期预测模型,能较好地评估含有微胶囊化橄榄叶提取物的番茄酱的总可溶性固形物含量,且精度较高。

基于此,在前期研究的基础上,本研究拟采用加速试验法,在梯度温度(20 ℃、30 ℃和 40 ℃)下贮藏分别经热处理和低温等离子体处理的杜仲籽油-苹果汁复合饮料,比较二者在贮藏过程中理化指标的变化,同时以感官评分为预测指标,利用化学反应动力学方程和 Q_{10} 模型对复合饮料的货架期进行预测,评价两种杀菌方式对复合饮料贮藏稳定性的影响,以期对杜仲籽油-苹果汁复合饮料的工业化生产提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

苹果汁,北京汇源饮料食品集团有限公司;杜仲籽油,陕西宝禾生物科技有限公司;罗汉果苷、黄原胶,均为食品级,河南万邦化工科技有限公司; Na_2CO_3 (分析纯),天津市大茂化学试剂厂;福林酚试剂,北京索莱宝科技有限公司;过硫酸钾(纯度 $\geq 99\%$),国药集团化学试剂有限公司;没食子酸、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、2,2'-联氨-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二胺盐(ABTS),纯度

均 $\geq 98\%$,上海源叶生物科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

SCIENTZ-207A 型超高压均质机,宁波新芝生物科技股份有限公司;TS-PL200 型等离子表面处理机,深圳市东信高科技自动化设备有限公司;TU-1810 型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;HC-3018R 型高速冷冻离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;HH-4 型恒温搅拌水浴锅,金坛区西城新瑞仪器厂;Zetasizer NANO-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪,英国 Malvern 公司;PHS-3C 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;PAL-1 型数显折光糖度仪,日本 ATAGO 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 杜仲籽油-苹果汁复合饮料制备与处理 参考王小媛等^[12]的方法,以质量分数为基准,向苹果汁中加入 0.014%罗汉果苷和 0.3%黄原胶,溶解混匀,再加入 0.59%杜仲籽油,制成水包油型乳液,在 43 ℃、34 MPa 条件下均质 3 次后,即得杜仲籽油-苹果汁复合饮料,分别进行热处理和低温等离子体处理。

1)热处理:将 40 mL 复合饮料置于 50 mL 离心管中,于 65 ℃条件下处理 30 min。

2)低温等离子体处理:采用等离子表面处理机中的常压喷射(APPJ)装置产生低温等离子体,并采用高工作电压(5 kV)和高频正弦波逆变器(40 kHz),放电功率为 750 W,以低压空气(0.18 MPa)为载体气体,气体流量为 30 L/min,将 150 mL 复合饮料置于冰水浴的塑料杯中,喷嘴与复合饮料液面的距离约为 5 cm,处理时间为 90 s。

1.3.2 贮藏实验 采用加速试验法,将已杀菌、密封的杜仲籽油-苹果汁复合饮料分别避光贮藏于 20 ℃、30 ℃和 40 ℃的温度下,定期取样检测各项指标,当感官评分为 60 分或接近 60 分时,终止贮藏实验。

1.3.3 感官评价 邀请 30 名食品专业的感官评价人员(男、女各 15 名)对杜仲籽油-苹果汁复合饮料进行感官评价,具体感官评价标准见表 1,4 项指标满分均为 25 分。

表1 杜仲籽油-苹果汁复合饮料感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation standard of <i>Eucommia ulmoides</i> seed oil-apple juice compound beverage				
色泽	组织状态	气味	滋味	评分标准/分
乳黄色	均匀稳定的乳浊状,黏稠度正常	有苹果汁香气和杜仲籽油特有脂香,香气适宜	酸甜适口,风味突出,口感细腻润滑	21~25
黄色	有极少量油脂上浮,摇匀后消失	苹果汁香气与杜仲籽油脂香稍有不协调	酸甜较适口,风味、口感较好	16~20
深黄色	有油脂上浮,稍有分层	苹果汁香气或杜仲籽油脂香过重	偏甜或偏酸,稍有油腻感	11~15
暗黄色	有大量油脂上浮,分层明显,黏稠度异常	香味极不协调,有异味	过甜或过酸,较油腻,口感差	6~10
黄褐色	油相与水相完全分离	有不良气味	极甜或极酸,油腻感重,口感极差	1~5

1.3.4 粒径和ζ-电位测定 采用纳米粒度表面电位分析仪测定杜仲籽油-苹果汁复合饮料的粒径和ζ-电位。粒径测定相关参数:将复合饮料稀释50倍,以避免高质量分数引起的多重散射效应^[13],测试温度为25℃,平衡时间为120 s。ζ-电位测定相关参数:将复合饮料稀释5倍,为避免出现气泡,用1 mL的注射器将稀释后的样品缓慢推入样品池中,测试温度为25℃,平衡时间为120 s。

1.3.5 菌落总数测定 菌落总数可反映饮料在生产过程中的卫生状况,菌落总数若严重超标,则会破坏饮料的营养物质,加速饮料腐败变质,损害人体健康。参考《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》(GB 4789.2—2016)^[14]的方法测定杜仲籽油-苹果汁复合饮料中的菌落总数。

1.3.6 贮藏品质指标测定 1) pH值测定。饮料贮藏期间pH值的变化一般与大分子物质的降解有关,会影响体系的稳定性^[15]。使用pH计测定杜仲籽油-苹果汁复合饮料的pH值。

2) 可溶性固形物含量测定。果汁饮料中的可溶性固形物主要为可溶性糖(特别是果胶)、酸类物质和维生素,其含量能直接反映果汁饮料的品质状况^[16]。可溶性固形物含量越高,果胶含量越多,越能增加果汁饮料的口感和品质。在贮藏期间,果汁饮料的可溶性固形物含量可能下降^[17]。因此,可溶性固形物含量是判断果汁饮料品质和耐贮藏性的一个重要指标。利用数显示折光糖度仪测定杜仲籽油-苹果汁复合饮料的可溶性固形物含量。

3) 总酚含量测定。总酚含量可表征果汁饮料加工过程中处理技术的好坏及氧化作用的程度。此外,总酚对果汁饮料的色泽和口感也起到重要作

用^[18]。采用福林酚比色法测定杜仲籽油-苹果汁饮料的总酚含量,以每毫升样品中所含没食子酸当量表示,单位为mg/mL。

1.3.7 体外抗氧化活性测定 果汁饮料中富含多酚、维生素C、不饱和脂肪酸等营养物质,具有良好的抗氧化作用。随着贮藏时间的延长,营养物质含量会逐渐降低,抗氧化能力随之减弱^[19]。因此,体外抗氧化活性是评价果汁饮料品质的重要指标。

1) DPPH 自由基清除率测定。参考于弘慧等^[19]的方法,DPPH 自由基清除率($H/\%$)的计算公式如下所示:

$$H = 1 - \left(\frac{O_1 - O_2}{O_3} \right) \times 100\%$$

式中, O_1 为样品添加DPPH溶液的吸光度; O_2 为样品添加无水乙醇的吸光度; O_3 为DPPH溶液添加无水乙醇的吸光度。

2) ABTS⁺自由基清除率测定。参考尤菊^[20]的方法,ABTS⁺自由基清除率($X/\%$)的计算公式如下所示:

$$X = 1 - \left(\frac{P_1 - P_2}{P_3} \right) \times 100\%$$

式中, P_1 为样品添加ABTS溶液的吸光度; P_2 为样品添加无水乙醇的吸光度; P_3 为ABTS溶液添加无水乙醇的吸光度。

1.3.8 货架期预测模型构建 1) 化学反应动力学模型构建。食品品质指标变化大多遵循零级或一级反应动力学方程,因此利用零级和一级动力学模型分别对关键指标进行拟合,以确定适宜的反应级数^[8]。零级和一级反应动力学方程分别如式①、②所示:

$$I = I_0 - kt$$

①

$$I = I_0 \cdot \exp(-kt) \quad (2)$$

式中: I 为贮藏第 t d 时的品质指标值; I_0 为贮藏第 0 d 时的品质指标值; k 为反应速率常数; t 为贮藏天数/d。

将 Arrhenius 方程与化学反应动力学方程结合建立模型即可预测食品货架期。Arrhenius 方程的一般形式如式③所示:

$$k = M \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

对式③取对数, 得式④:

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

式中, M 为指前因子; E_a 为反应表观活化能/(J·mol⁻¹); R 为摩尔气体常量, 约为 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度/K。

由式④可知, 将计算得到的不同贮藏温度下 k 的对数形式($\ln k$)与绝对温度的倒数($1/T$)作图, 即可得到斜率($-E_a/R$)和截距($\ln M$), 从而计算出 E_a 和 M 。将式③与化学反应动力学方程结合, 得到的货架期模型如式⑤所示:

$$Q_s(T) = -\frac{\ln \frac{I}{I_0}}{M \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (5)$$

式中, Q_s 为食品货架期/d; 公式前负号表示贮藏过程中感官评分降低。

2) Q_{10} 模型构建。 Q_{10} 与不同贮藏温度下食品货架期的比值有关^[21], 其表达式如式⑥所示:

$$Q_{10}^{\frac{T_2-T_1}{10}} = \frac{Q_s(T_1)}{Q_s(T_2)} \quad (6)$$

式中, T_1 为规定的较低贮藏温度/K; T_2 为规定的较高贮藏温度/K。

将微分形式的 Arrhenius 方程从 T_1 到 T_2 积分得到式⑦:

$$E_a = R \cdot \frac{T_2 \times T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (7)$$

式中, k_1 为 T_1 温度下的反应速率常数; k_2 为 T_2 温度下的反应速率常数。

当贮藏温度的温差为 10 ℃ 时, Q_{10} 与 E_a 的关系如式⑧所示:

$$Q_{10} = \exp\left[\frac{E_a \cdot 10}{RT(T+10)}\right] \quad (8)$$

将由式⑦计算得到的 E_a 代入式⑧, 即可得到 Q_{10} , 则杜仲籽油-苹果汁复合饮料的货架期公式如式⑨所示:

$$Q_s(T) = Q_s(T_0) \times Q_{10}^{\frac{T_0-T}{10}} \quad (9)$$

式中, $Q_s(T_0)$ 为已知贮藏温度为 T_0 的贮藏期 ($T_0 > T$)/d。

1.4 数据统计与分析

每个实验均重复 3 次, 数据以 (平均值 ± 标准差) 表示, 使用 SPSS 21.0 软件进行显著性分析, 采用 Duncan 多重比较法, 当 $P < 0.05$ 时, 数据被视为具有显著性差异; 采用 Origin Pro 9.4 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 贮藏过程中感官评分分析

杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的感官评分变化如图 1 所示。由图 1 可知, 以感官评分为 60 分或接近 60 分时作为贮藏期终点, 在 20 ℃、30 ℃ 和 40 ℃ 贮藏温度下, 热处理复合饮料的贮藏期分别为 30 d、50 d 和 70 d, 低温等离子体处理复合饮料的贮藏期分别为 42 d、56 d 和 98 d。两种杀菌方式复合饮料的感官评分均随着贮藏时间的延长而逐渐降低, 在较高贮藏温度 (如 40 ℃) 下, 感官评分下降较快, 表明复合饮料的品质在高温下的劣变速度更快。在贮藏实验初期, 感官评分下降更快, 接近贮藏期终点时速度减缓。杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的外观变化如图 2 所示。由图 2 可知, 随着贮藏时间的延长, 复合饮料逐渐出现少量析油现象, 当到达贮藏期终点时, 两种杀菌方式复合饮料液面均出现不同程度的析油现象, 且摇晃后不消失。热处理复合饮料更易出现这种现象, 相比之下, 低温等离子体处理更能保持复合饮料的稳定性。

2.2 贮藏过程中稳定性分析

杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的粒径和 ζ -电位变化分别如图 3 和图 4 所示。由图 3 和图 4 可知, 两种杀菌方式复合饮料的粒径和 ζ -电位均显著升高 ($P < 0.05$), 在贮藏期终点, 热处理复合饮料的粒径最大为 (842.3 ± 11.1) nm, 较贮藏

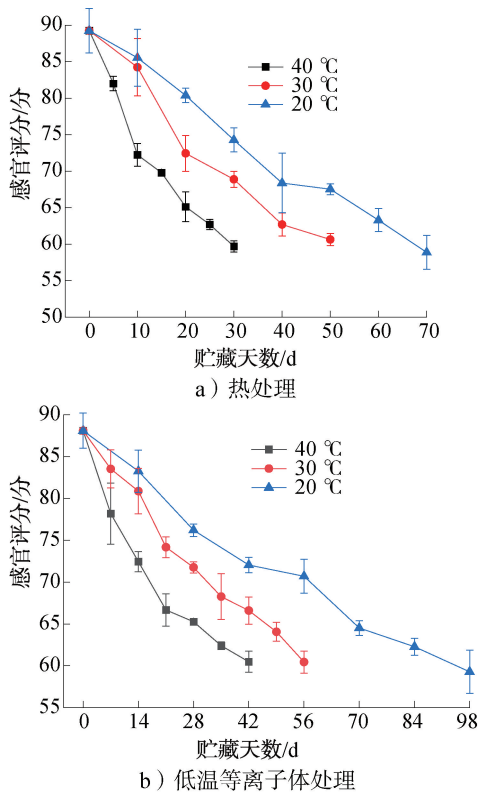


图 1 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的感官评分变化

Fig. 1 Changes of sensory scores of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage during storage

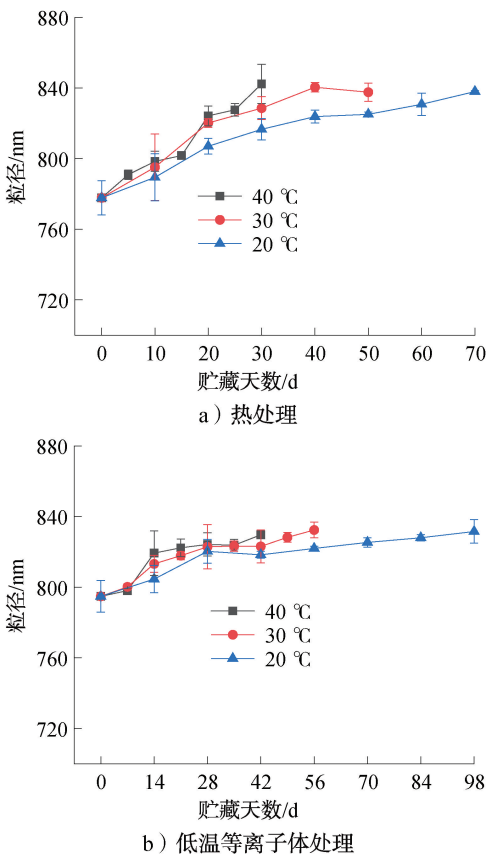


图 3 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的粒径变化

Fig. 3 Changes of particle size of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage during storage

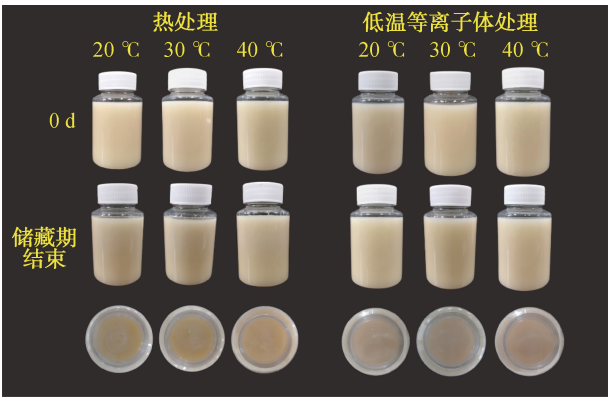


图 2 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的外观变化

Fig. 2 Changes of appearance of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage during storage

0 d 增加了 8.29%;低温等离子体处理复合饮料的粒径最大为 (832.4 ± 4.4) nm,较贮藏 0 d 增加了 4.73%,表明在贮藏过程中,低温等离子体处理复合饮料的粒径更稳定,且温度越低,粒径的增速越慢。在 20 °C 贮藏期终点,热处理复合饮料的 ζ -电位为 (-28.1 ± 1.5) mV,较贮藏 0 d 升高了 12.46%;低温

等离子体处理复合饮料的 ζ -电位为 (-29.4 ± 0.8) mV,较贮藏 0 d 升高了 6.67%。 ζ -电位的绝对值越大,乳液体系稳定性越高。在储藏期终点,两种杀菌方式复合饮料均在 20 °C 贮藏温度下有最小 ζ -电位,且低温等离子体处理复合饮料的 ζ -电位的绝对值高于热处理复合饮料,表明贮藏温度对复合饮料的贮藏稳定性有一定影响,低温更有利于保持稳定性,这与 Y. Yang 等^[22]对柑橘油乳液贮藏的研究结果较类似。综上可知,热处理可能会导致液滴的动能增加,从而促进碰撞和聚结的概率^[23],使油脂外泄聚集并漂浮在上层,低温等离子体处理复合饮料在贮藏过程中保持了更强的稳定性,这与 2.1 中的研究结果一致。

2.3 贮藏过程中菌落总数分析

在不同温度贮藏过程中,直至贮藏期终点,两种杀菌方式复合饮料的菌落总数均未检出。表明 65 °C、30 min 的热处理及 90 s 的低温等离子体处

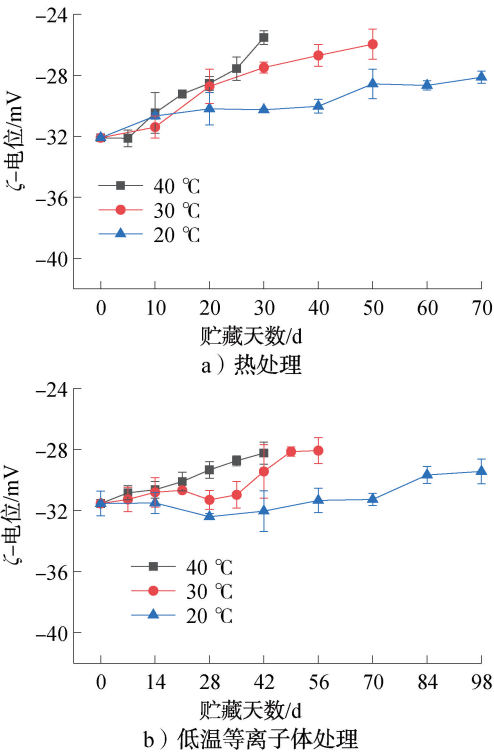


图 4 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中ζ-电位的变化

Fig. 4 Changes of ζ-potential clearance of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage during storage

理对复合饮料均有较好的杀菌效果,均能有效延长保质期。尽管能达到相同的杀菌效果,但热处理时间为 30 min,低温等离子体处理时间仅为 90 s,就处理时间而言,低温等离子体处理表现出更高的杀菌效率。

2.4 贮藏过程中品质分析

2.4.1 pH 值和可溶性固形物含量分析 热处理和低温等离子体处理杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的 pH 值和可溶性固形物含量变化分别见表 2 和表 3。由表 2 可知,在贮藏期终点,3 种贮藏温度下的热处理复合饮料的 pH 值均显著降低 ($P < 0.05$),这可能与复合饮料在贮藏过程中因脂肪氧化水解导致的酸败有关^[24]。在相同贮藏时间下,高温贮藏的复合饮料 pH 值较低,这可能是因为水解反应速率随着贮藏温度的升高而逐渐增加,导致游离脂肪酸含量增加。由表 3 可知,低温等离子体处理复合饮料的 pH 值未见显著变化 ($P > 0.05$),表现出比热处理复合饮料更强的 pH 稳定性,表明低温

表 2 热处理杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的 pH 值和可溶性固形物含量变化

Table 2 Changes of pH value and soluble solids content of heat treated *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverages during storage

贮藏温度/℃	贮藏时间/d	pH 值	可溶性固形物含量/°Brix
40	0	3.83±0.01 ^a	11.43±0.06 ^a
	5	3.82±0.03 ^a	11.30±0.10 ^{ab}
	10	3.82±0.01 ^a	11.27±0.15 ^{ab}
	15	3.78±0.01 ^b	11.27±0.06 ^{ab}
	20	3.76±0.01 ^c	11.17±0.23 ^{ab}
	25	3.74±0.02 ^c	11.13±0.21 ^b
30	30	3.73±0.01 ^c	11.03±0.15 ^b
	0	3.83±0.01 ^a	11.43±0.06 ^a
	10	3.82±0.02 ^a	11.37±0.15 ^{ab}
	20	3.76±0.03 ^b	11.20±0.10 ^{abc}
	30	3.76±0.02 ^b	11.13±0.21 ^{bc}
	40	3.74±0.02 ^b	11.10±0.17 ^c
20	50	3.73±0.01 ^b	11.03±0.06 ^c
	0	3.83±0.01 ^a	11.43±0.06 ^a
	10	3.83±0.01 ^a	11.43±0.12 ^a
	20	3.81±0.03 ^{ab}	11.23±0.15 ^{abc}
	30	3.78±0.02 ^{bc}	11.37±0.15 ^{ab}
	40	3.77±0.04 ^{bc}	11.27±0.15 ^{ab}
	50	3.77±0.02 ^c	11.20±0.00 ^{bc}
	60	3.75±0.03 ^c	11.20±0.10 ^{bc}
	70	3.75±0.01 ^c	11.03±0.06 ^c

注:同列中不同小写字母表示具有显著性差异 ($P < 0.05$)。下同。

等离子体处理复合饮料的综合稳定性更强。可溶性固形物含量也是饮料的重要品质参数之一^[25],在贮藏期终点,两种杀菌方式复合饮料的可溶性固形物含量均略微下降,但低温等离子体处理复合饮料的可溶性固形物含量总体高于热处理复合饮料。这可能是因为复合饮料中的一些营养物质在贮藏过程中会发生分解,在一定程度上导致可溶性固形物含量下降,从而降低体系的营养价值和稳定性^[26],并且,贮藏温度的升高在一定程度上会加速这些转化。热处理复合饮料的最大可溶性固形物保留率为 96.50%,略低于低温等离子体处理复合饮料的 98.04%,但二者均处于较高水平。因此,将复合饮料放置在低温下贮藏,可最大限度地保留其可溶性固形物。

2.4.2 总酚含量分析 酚类化合物因优先于其他细胞成分和组织被氧化而具有抗氧化活性,是对人

表3 低温等离子体处理杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的 pH 值和可溶性固形物含量变化

Table 3 Changes of pH value and soluble solids content of cold temperature plasma treated <i>Eucommia ulmoides</i> seed oil-apple juice compound beverage during storage			
贮藏温度/℃	贮藏时间/d	pH 值	可溶性固形物含量/°Brix
40	0	3.77±0.01 ^a	12.27±0.06 ^a
	7	3.76±0.02 ^a	12.23±0.15 ^a
	14	3.74±0.04 ^a	12.10±0.20 ^{ab}
	21	3.74±0.02 ^a	12.17±0.25 ^a
	28	3.73±0.02 ^a	11.97±0.21 ^{abc}
	35	3.73±0.03 ^a	11.80±0.10 ^{bc}
	42	3.72±0.02 ^a	11.77±0.12 ^c
30	0	3.77±0.01 ^a	12.27±0.06 ^a
	7	3.76±0.00 ^a	12.17±0.06 ^{ab}
	14	3.77±0.02 ^a	12.07±0.21 ^{abc}
	21	3.76±0.02 ^a	11.93±0.12 ^c
	28	3.77±0.02 ^a	11.87±0.15 ^c
	35	3.75±0.01 ^a	11.87±0.06 ^c
	42	3.75±0.01 ^a	11.97±0.15 ^{bc}
	49	3.76±0.02 ^a	11.93±0.06 ^c
20	56	3.75±0.01 ^a	11.90±0.10 ^c
	0	3.77±0.01 ^a	12.27±0.06 ^a
	14	3.76±0.01 ^a	12.07±0.21 ^a
	28	3.76±0.02 ^a	12.03±0.15 ^a
	42	3.76±0.01 ^a	12.00±0.20 ^a
	56	3.78±0.04 ^a	12.20±0.17 ^a
	70	3.77±0.02 ^a	12.13±0.21 ^a
	84	3.77±0.01 ^a	11.97±0.15 ^a
	98	3.76±0.03 ^a	12.03±0.23 ^a

体有益的一类营养物质,能防止细胞损伤和衰老^[27]。杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的总酚含量变化如图 5 所示。由图 5 可知,在贮藏过程中,两种杀菌方式复合饮料的总酚含量均有所降低,在贮藏期终点,热处理复合饮料的总酚含量较贮藏 0 d 降低了 17.11%,低温等离子体处理复合饮料的总酚含量较贮藏 0 d 降低了 12.02%,下降程度小于热处理复合饮料,这可能是因为经低温等离子体处理,复合饮料中的相关氧化酶被灭活,且处理时间较短,降低了酚类物质的氧化及转化^[28]。在 20℃贮藏温度下,两种杀菌方式复合饮料的总酚含量的降低速度最慢,表明低温更有利于复合饮料中酚类物质的保留。A. L. Gancel 等^[27]研究发现,贮藏温度越高,黑莓果汁饮料的酚类物质含量降低速度越

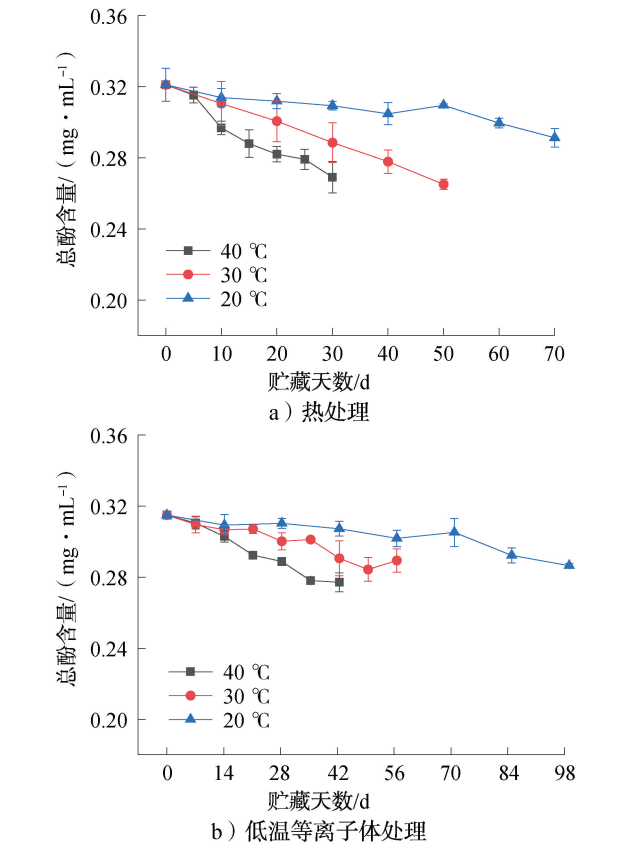


图 5 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的总酚含量变化

Fig. 5 Changes of total phenolic content of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage during storage

快,与本实验研究结果较一致,E. N. Marete 等^[29]对饮料的贮藏研究也有类似的发现。

2.5 贮藏过程中体外抗氧化活性分析

杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的 DPPH 和 ABTS⁺自由基清除率的变化分别如图 6 和图 7 所示。由图 6 和图 7 可知,两种杀菌方式复合饮料的 DPPH 和 ABTS⁺自由基清除率呈相似的变化趋势,体外抗氧化活性均显著降低($P<0.05$),这可能是因为杀菌处理使复合饮料中的生物活性物质(多酚、抗坏血酸等)被破坏^[30],而氧化作用会使复合饮料在贮藏过程中的抗氧化活性逐渐降低^[17]。不同贮藏温度下,热处理复合饮料的 DPPH 自由基清除率较贮藏 0 d 降低了 30.48%,低温等离子体处理复合饮料的 DPPH 自由基清除率较贮藏 0 d 降低了 24.19%,表明在贮藏过程中,等离子体处理复合饮料的 DPPH 自由基清除率降低程度小于热处理复合饮料。A. Zulueta 等^[31]同样发现,热处理橙汁

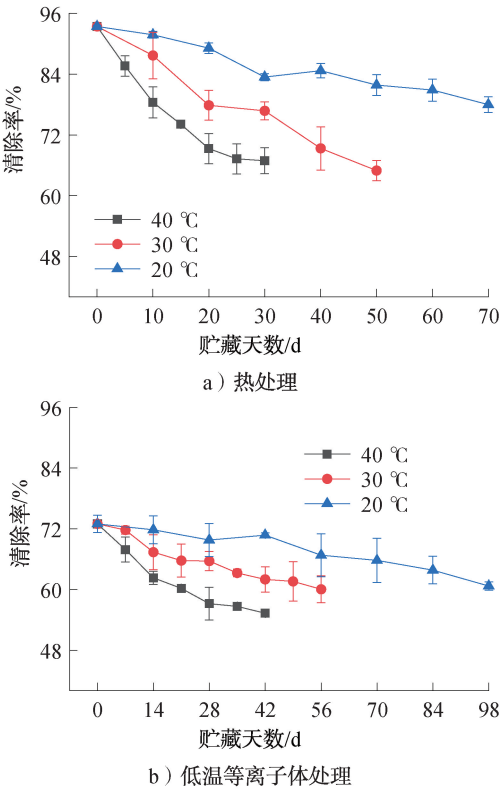


图 6 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的 DPPH 自由基清除率变化
Fig.6 Changes of DPPH radical clearance of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage during storage

乳饮料的抗氧化活性在贮藏过程中的损失率显著高于非热处理橙汁乳饮料。在 40 °C 贮藏温度下,热处理复合饮料的 ABTS⁺ 自由基清除率较贮藏 0 d 降低了 30.86%,低温等离子体处理复合饮料的 ABTS⁺ 自由基清除率较贮藏 0 d 降低了 33.34%,两种杀菌方式复合饮料的 ABTS⁺ 自由基清除率均在该贮藏温度时下降程度最大、下降速度最快,表明低温贮藏更有利于复合饮料抗氧化活性的保持,这与 Y. Lin 等^[16]对苦瓜汁的研究结果较类似。

2.6 货架期预测模型分析

2.6.1 化学反应动力学模型分析 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在储藏过程中感官评分的零级和一级反应动力学模型拟合参数见表 4。由表 4 可知,两种杀菌方式复合饮料的一级反应动力学 R^2 均大于 0.93,且大于零级反应模型,同时,一级反应动力学的 $\sum R^2$ 均大于零级反应,表明一级反应动力学模型更能精确描述复合饮料在贮藏过程中感官评分的

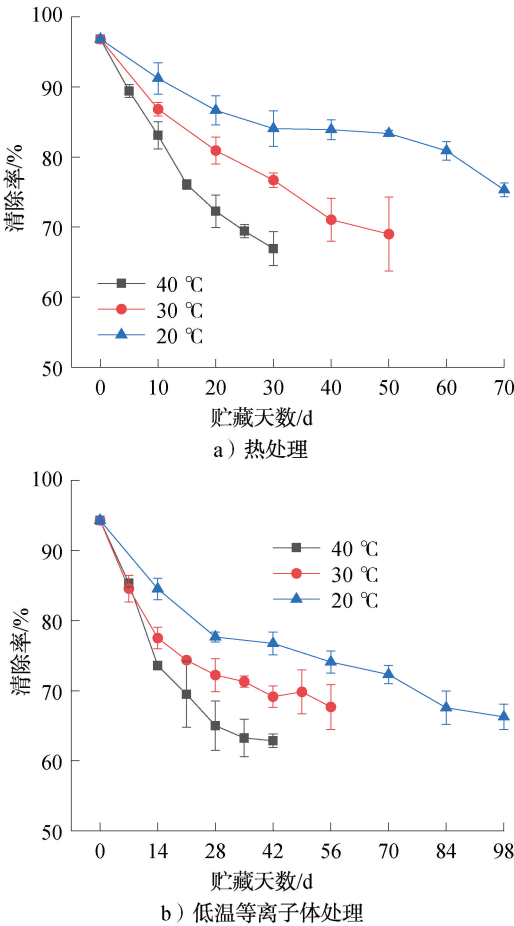


图 7 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的 ABTS⁺ 自由基清除率变化
Fig.7 Changes of ABTS⁺ radical clearance of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage during storage

变化,因此,确定复合饮料的反应能级为一级反应。

杜仲籽油-苹果汁复合饮料感官评分的 Arrhenius 曲线如图 8 所示。结合 Arrhenius 方程可知,热处理复合饮料的 E_a 为 -3 537.7 J/mol, M 为 1 008.07,而低温等离子体复合饮料的 E_a 为 -3 736.4 J/mol, M 为 1 435.83。化学反应动力学货架期模型的测试及评价结果见表 5。由表 5 可知,货架期的预测值与实际值的相对误差均在 8% 以下,表明所构建的货架期模型有较高的预测精度。利用此货架期模型预测在 4 °C 贮藏温度下,热处理和低温等离子体处理复合饮料的货架期分别为 137.52 d 和 191.57 d。

2.6.2 Q_{10} 模型分析 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的 Q_{10} 模型相关参数见表 6, Q_{10} 货架期模型的测试及评价结果见表 7。由表 6 和表 7 可

表 4 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中感官评分的零级和一级动力学模型拟合参数
Table 4 Fitting parameters of zero order and first-order kinetic models for sensory evaluation scores of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage during storage

组别	温度/℃	零级反应动力学			一级反应动力学		
		<i>k</i>	<i>R</i> ²	Σ <i>R</i> ²	<i>k</i>	<i>R</i> ²	Σ <i>R</i> ²
热处理	20	-0.444 0	0.985 1	2.881 1	-0.006	0.989 8	2.920 9
	30	-0.603 1	0.956 1		-0.008	0.969 1	
	40	-0.959 4	0.939 9		-0.013	0.962 0	
低温等离子体处理	20	-0.291 7	0.976 2	2.865 3	-0.004	0.986 5	2.911 1
	30	-0.484 9	0.979 6		-0.007	0.988 4	
	40	-0.620 3	0.909 5		-0.009	0.936 2	

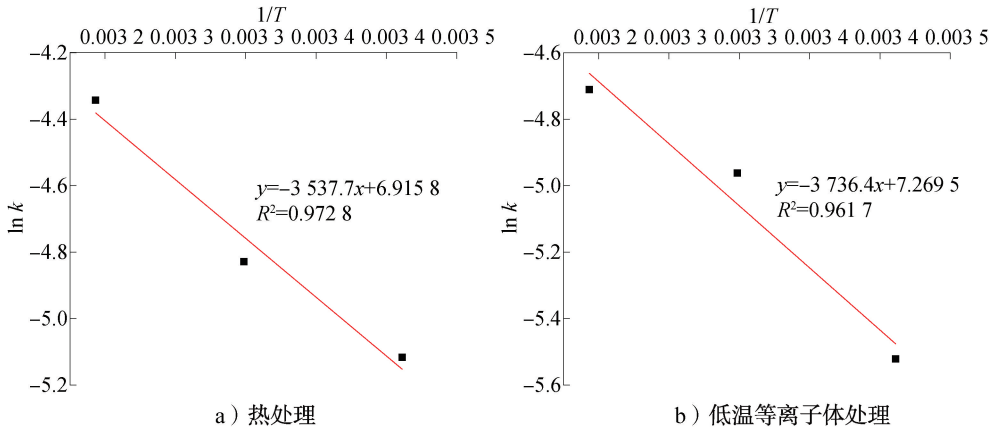


图 8 杜仲籽油-苹果汁复合饮料感官评分的 Arrhenius 曲线

Fig. 8 Arrhenius curve for sensory evaluation score of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage

表 5 化学反应动力学货架期模型的测试及评价结果

Table 5 Test and evaluation result of chemical reaction kinetics shelf-life model				
组别	温度/℃	货架期 预测值/d	货架期 实际值/d	相对 误差/%
热处理	20	68.52	70	2.12
	30	46.02	50	7.97
	40	31.70	30	5.67
低温等离子体处理	20	91.78	98	6.34
	30	60.28	56	7.64
	40	40.67	42	3.18

表 7 *Q*₁₀ 货架期模型的测试及评价结果

Table 7 Test and evaluation result of <i>Q</i> ₁₀ shelf-life model						
组别	温度/℃	货架期 实际值/d	20~30℃		30~40℃	
			货架期 预测值/d	相对 误差/%	货架期 预测值/d	相对 误差/%
热处理	20	70	66.50	5.00	79.71	13.87
	30	50	-	-	48.9	2.20
	40	30	37.59	25.30	-	-
低温等离子体处理	20	98	98	0	69.89	28.68
	30	56	-	-	54.18	3.25
	40	42	32	23.81	-	-

表 6 杜仲籽油-苹果汁复合饮料在贮藏过程中的 *Q*₁₀ 模型相关参数

Table 6 *Q*₁₀ model related parameters of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage during storage

组别	温度/℃	<i>E</i> _a /(J·mol ⁻¹)	<i>Q</i> ₁₀
热处理	20~30	21 255.5	1.33
	30~40	38 319.2	1.63
低温等离子体处理	20~30	41 347.3	1.75
	30~40	19 835.2	1.29

知,*Q*₁₀ 模型的预测精度与其预测温度范围有关,在 *Q*₁₀ 温度范围内时,误差均≤5%,模型预测精度较高;超出构建 *Q*₁₀ 模型温度范围时,货架期的预测值与实际值相差较大,与化学反应动力学模型相比,在使用时有温度限制,综合可靠性较差,不适合预测 40℃ 贮藏温度下的货架期。

3 结论

本文研究了在 20℃、30℃ 和 40℃ 贮藏温度

下,热处理和低温等离子体处理杀菌方式杜仲籽油-苹果汁复合饮料感官评分、菌落总数、pH 值、可溶性固形物含量、总酚含量等的变化,并以感官评分为预测指标,对比分析了化学反应动力学和 Q_{10} 模型对复合饮料货架期的预测效果,得到如下结论:在微生物稳定性方面,热处理和低温等离子体处理均表现出较好的杀菌效果;两种杀菌方式复合饮料的品质在贮藏过程中均有不同程度的降低,且低温等离子体处理复合饮料理化品质的劣变速度低于热处理。在复合饮料稳定性方面,粒径和 ζ -电位的变化反映了低温等离子体处理复合饮料具有更强的稳定性。热处理和低温等离子体处理复合饮料的体外抗氧化活性均显著降低,低温贮藏更有利于抗氧化活性的保持。化学反应动力学构建的货架期模型有较高的预测精度,利用此货架期模型预测在 4 ℃ 贮藏温度下,热处理和低温等离子体处理复合饮料的货架期分别为 137.52 d 和 191.57 d。综上所述,将低温等离子体技术用于杜仲籽油-苹果汁复合饮料杀菌,效果更好、效率更高,且更有利于保持复合饮料的感官品质和营养价值,有效延长货架期。在今后的研究中,可针对杜仲籽油-苹果汁复合饮料中营养物质(如单糖、单体酚类物质)、脂肪酸种类、品质与香气成分之间的关系等进行深入研究,为杜仲籽油的开发及其复合饮料的工业化生产提供理论依据。

参考文献:

- [1] ZHANG Z S, LIU Y L, CHE L M. Characterization of a new-linolenic acid-rich oil; *Eucommia ulmoides* seed oil [J]. *Journal of Food Science*, 2018, 83(3): 617-623.
- [2] XING Y F, HE D, WANG Y, et al. Chemical constituents, biological functions and pharmacological effects for comprehensive utilization of *Eucommia ulmoides* Oliver [J]. *Food Science and Human Wellness*, 2019, 8(2): 177-188.
- [3] NGUYEN M H, VU N B D, NGUYEN T H N, et al. Effective biocontrol of nematodes using lipid nanoemulsions co-encapsulating chili oil, cinnamon oil and neem oil [J]. *International Journal of Pest Management*, 2023, 69(2): 130-139.
- [4] RYDZAK L, KOBUS Z, NADULSKI R, et al. Analysis of selected physicochemical properties of commercial apple juices [J]. *Processes*, 2020, 8(11): 1457.
- [5] MA Y, XU Y P, CHEN Y Y, et al. Effect of different sterilization methods on the microbial and physicochemical changes in prunus mume juice during storage [J]. *Molecules*, 2022, 27(4): 1197.
- [6] GANESAN A R, TIWARI U, EZHILARASI P N, et al. Application of cold plasma on food matrices: A review on current and future prospects [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2021, 45(1): e15070.
- [7] EKEZIE F G C, SUN D W, CHENG J H. A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 69: 46-58.
- [8] HERBIG A L, RENARD C M G C. Factors that impact the stability of vitamin C at intermediate temperatures in a food matrix [J]. *Food Chemistry*, 2017, 220: 444-451.
- [9] BORNHORST E R, TANG J M, SABLANI S S, et al. Development of model food systems for thermal pasteurization applications based on Maillard reaction products [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 75: 417-424.
- [10] GAO T T, TIAN Y, ZHU Z W, et al. Modelling, responses and applications of time-temperature indicators (TTIs) in monitoring fresh food quality [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 99: 311-322.
- [11] JAFARI S M, GANJE M, DEHNAD D, et al. Arrhenius equation modeling for the shelf life prediction of tomato paste containing a natural preservative [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97(15): 5216-5222.
- [12] 王小媛, 牛涵, 靳学远, 等. 杜仲籽油苹果汁饮料低温等离子体和热杀菌的比较分析 [J]. *现代食品科技*, 2022, 38(9): 206-214.
- [13] DE FOLTER J W J, VAN RUIJVEN M W M, VELIKOV K P. Oil-in-water Pickering emulsions stabilized by colloidal particles from the water-insoluble protein zein [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(25): 6807-6815.
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定: GB 4789.2—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [15] 刘春晖. 声热复合处理对铁皮石斛饮料色泽的影响及铁皮石斛饮料的稳定性探究 [D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- [16] LIN Y S, HUANG W Y, HO P Y, et al. Effects of storage time and temperature on antioxidants in juice from *Momordica charantia* L. and *Momordica charantia* L. var. *abbreviata* Ser [J]. *Molecules*, 2020, 25(16): 3614.
- [17] DEY P, HOQUE M, ISLAM M, et al. Kinetics of antioxidants degradation and quality changes of citron (*Citrus medica*) fruit juice concentrate during storage [J]. *Journal of Microbiology Biotechnology and Food Sciences*, 2020, 10(2): 230-234.
- [18] 徐闻天. 果味康普茶饮料的新型发酵工艺及其对品质影响的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- [19] 于弘慧, 马挺军, 孙运金, 等. 低温等离子体杀菌工艺

- 的优化及其对梨汁品质和抗氧化活性的影响[J]. 食品工业科技, 2018, 39(9): 212–216, 221.
- [20] 尤菊. 非热加工技术对鲜榨苹果汁品质的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [21] KHATHIR R, YULIANA R, AGUSTINA R, et al. The shelf-life prediction of sweet orange based on its total soluble solid by using Arrhenius and Q10 approach [C] // Proceedings of the 1st South Aceh International Conference on Engineering and Technology (SAICOET). Indonesia: Politeknik Aceh Selatan, 2019.
- [22] YANG Y, ZHAO C Y, TIAN G F, et al. Effects of preheating and storage temperatures on aroma profile and physical properties of citrus-oil emulsions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(35): 7781–7789.
- [23] MWANGI W W, HO K W, TEY T, et al. Effects of environmental factors on the physical stability of pickering-emulsions stabilized by chitosan particles [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60: 543–550.
- [24] BAGLINIERE F, TANGUY G, JARDIN J, et al. Quantitative and qualitative variability of the caseinolytic potential of different strains of *Pseudomonas fluorescens*: Implications for the stability of casein micelles of UHT milks during their storage[J]. Food Chemistry, 2012, 135(4): 2593–2603.
- [25] TOMADONI B, CASSANI L, VIACAVA G, et al. Effect of ultrasound and storage time on quality attributes of strawberry juice [J]. Journal of Food Process Engineering, 2017, 40(5): e12533.
- [26] WANG Z C, YIN Y X, AO H P, et al. The shelf-life of chestnut rose beverage packaged in PEN/PET bottles under long term storage: A comparison to packaging in ordinary PET bottles[J]. Food Chemistry, 2022, 370: 131044.
- [27] GANCEL A L, FENEUIL A, ACOSTA O, et al. Impact of industrial processing and storage on major polyphenols and the antioxidant capacity of tropical highland blackberry (*Rubus adenotrichus*) [J]. Food Research International, 2011, 44(7): 2243–2251.
- [28] 韩永旭. 等离子体钝化褐变酶机制研究及在苹果汁中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [29] MARETE E N, JACQUIER J C, O'RIORDAN D. Feverfew as a source of bioactives for functional foods: Storage stability in model beverages [J]. Journal of Functional Foods, 2011, 3(1): 38–43.
- [30] MARSIGLIA W I M D, OLIVEIRA L D C, SANTIAGO A M, et al. Evaluation of bioactive compounds in an infused drink prepared from the powder of jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) peels [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(9): e15731.
- [31] ZULUETA A, BARBA F J, ESTEVE M J, et al. Changes in quality and nutritional parameters during refrigerated storage of an orange juice-milk beverage treated by equivalent thermal and non-thermal processes for mild pasteurization[J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 6(8): 2018–2030.

Storage stability evaluation of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage based on different sterilization methods

WANG Xiaoyuan¹, GENG Junjun¹, JIN Xueyuan², NIU Han¹, WANG Longxia³

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Clinical Medicine, Hainan Vocational University of Science and Technology, Haikou 571137, China;

3. Henan Provincial Metrological Standards and Product Quality Inspection and Testing Center, Zhengzhou 450000, China

Abstract: Heat treatment and low temperature plasma treatment were used to sterilize the of *Eucommia ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage. The sensory quality, microorganism, physicochemical properties, antioxidant capacity, particle size, etc of the *E. ulmoides* seed oil-apple juice compound beverage was measured during the storage at 20 °C, 30 °C and 40 °C, and studied the quality changes of compound beverage treated with two sterilization methods during storage. Used sensory quality as an indicator, compared the predictive effects of chemical reaction kinetics and Q_{10} model on the shelf-life of compound beverage. The results showed that no microorganism in the compound beverage treated by the two methods was found, and the quality of compound beverage showed a downward trend. But low temperature plasma could slow down the decline rate, and made the samples to keep higher stability. The chemical reaction kinetics model could provide more stable prediction accuracy. The shelf-life of samples treated by heat and low temperature plasma treatment at 4 °C and predicted by the chemical reaction kinetic model was 137.52 d and 191.57 d, respectively. Low temperature plasma treatment was more conducive to maintaining the sensory quality and nutritional value of *E. ulmoides* seed oil-apple juice compound beverages, and obtaining a longer shelf-life.

Key words: *Eucommia ulmoides* seed oil; apple juice; compound beverage; storage stability; shelf-life predicting model