油脂安全

**DOI**: 10. 19902/j. cnki. zgyz. 1003 – 7969. 210320

### 最优混料设计法优化牡丹籽油的抗氧化剂配方

张媛媛1,程伟峰2,杨雄伟3,宋春丽1

(1. 河北农业大学 食品科技学院,食品安全与品质分析团队,河北 保定 071000; 2. 河北雅果食品有限公司,河北 保定 071000; 3. 保定美森乳业有限公司,河北 保定 071500)

摘要:以过氧化值(POV)和丙二醛(MDA)值为指标,采用 Schaal 烘箱加速氧化法,研究了茶多酚棕榈酸酯、L-抗坏血酸棕榈酸酯、 $V_{\rm E}$ 、 $\beta$ -胡萝卜素 4 种脂溶性抗氧化剂对牡丹籽油氧化稳定性的影响,并采用最优混料设计法优化牡丹籽油的抗氧化剂配方。然后,通过 Oxitest 油脂氧化分析仪测定了添加复合抗氧化剂牡丹籽油的氧化诱导期。结果表明:添加量均为 0.02% 时,几种抗氧化剂的抗氧化能力大小为阳性对照(TBHQ)>茶多酚棕榈酸酯>L-抗坏血酸棕榈酸酯> $V_{\rm E}$ > $\beta$ -胡萝卜素,通过最优混料设计法得到 3 组较佳的抗氧化剂配方,可以显著降低牡丹籽油的 POV 和 MDA值;两个复合抗氧化剂组的氧化诱导期大于 TBHQ组,分别为 0.012% 茶多酚棕榈酸酯 + 0.005% L - 抗坏血酸棕榈酸酯 + 0.003%  $V_{\rm E}$ 、0.013% 茶多酚棕榈酸酯 + 0.003% L - 抗坏血酸棕榈酸酯 + 0.003%  $V_{\rm E}$  + 0.001%  $\beta$  - 胡萝卜素。复合抗氧化剂能显著提高牡丹籽油的氧化稳定性。

关键词:牡丹籽油;抗氧化剂;混料设计;过氧化值;丙二醛值;氧化诱导期

中图分类号:TS225.1;TS205

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2022)07-0109-07

# Optimization of antioxidant formula of peony seed oil by optimum mixture design

ZHANG Yuanyuan<sup>1</sup>, CHENG Weifeng<sup>2</sup>, YANG Xiongwei<sup>3</sup>, SONG Chunli<sup>1</sup>

 Food Safety and Quality Analysis Team, College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071000, Hebei, China;
Hebei Yaguo Food Co., Ltd., Baoding 071000,

Hebei, China; 3. Baoding Meisen Dairy Co., Ltd., Baoding 071500, Hebei, China)

Abstract: With peroxide value (POV) and malondialdehyde (MDA) value as indexes, the effects of four oil – soluble antioxidants (tea polyphenol palmitate, L – ascorbyl palmitate,  $V_E$  and  $\beta$  – carotene) on the oxidative stability of peony seed oil were studied by Schaal oven accelerated oxidation method. The antioxidant formula of peony seed oil was optimized by optimum mixture design, and the oxidation induction period of peony seed oil added with compound antioxidant was determined by Oxitest oil oxidation analyzer. The results showed that when the dosage was 0.02%, the antioxidant capacity of positive control (TBHQ) was the strongest, followed by tea polyphenol palmitate, L – ascorbyl palmitate,  $V_E$  and  $\beta$  – carotene. There were three groups of better antioxidant formula that could significantly reduce the POV and MDA value of peony seed oil. The oxidation induction period of two compound antioxidant groups were longer than that of TBHQ group, which were 0.012% tea polyphenol palmitate + 0.005%

收稿日期:2021-05-27;修回日期:2022-02-18

基金项目:河北省重点研发计划项目(18227139D);河北农业大学食品加工学科群经费资助(2020-09)

**作者简介:**张媛媛(1997),女,在读硕士,研究方向为食品工程(E-mail)2930760599@qq.com。

通信作者:宋春丽,副教授,博士(E-mail) songchunli1975@163.com。

L – ascorbyl palmitate + 0. 003%  $V_{\rm E}$ , and 0.013% tea polyphenol palmitate + 0.003% L – ascorbyl palmitate + 0.003%  $V_{\rm E}$  + 0.001%  $\beta$  – carotene. Compound antioxidants can significantly improve the oxidative stability of peony seed oil.

**Key words**: peony seed oil; antioxidant; mixture design; POV; MDA value; oxidation induction period

食用油是维持人体健康必不可少的营养物质之一。我国是人口大国,油脂消耗量大,但油料资源短缺,大部分依赖进口[1],此外,随着人们生活水平的提高及消费观念的增强,对食用油的品质要求提高,植物油消费逐渐趋向多元化、品质化、健康化[2]。2011年,我国卫生部批准"凤丹"和"紫斑"两个品种的牡丹籽油为新资源食品[3]。牡丹籽油是一种健康优质的食用油,其不饱和脂肪酸含量高达90%,其中α-亚麻酸含量可达40%左右[4]。但牡丹籽油在加工及贮存过程中受外界环境中光、热、微生物等的影响,易氧化酸败形成各种有害物质,如氧化物、醛类、酮类等,导致营养成分损失、口感下降、产生不愉快的气味,并对人体健康有一定的损害。

添加抗氧化剂是抑制油脂氧化酸败、延长油 脂货架期的有效途径。传统的化学合成抗氧化剂 丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲基苯 酚(BHT)、特丁基对苯二酚(TBHQ)具有较好的抗 氧化效果,但有潜在的毒性和致癌作用;天然抗氧 化剂在油脂中的抗氧化效果虽低于化学合成抗氧 化剂,但安全性高,容易被消费者接受[5]。有研究 表明,复合抗氧化剂的抗氧化能力显著高于单一 抗氧化剂[6]。本文以金属离子螯合剂茶多酚棕榈 酸酯、氧吸收剂 L-抗坏血酸棕榈酸酯、自由基清 除剂  $V_{E}$ 、单线态氧猝灭剂  $\beta$  - 胡萝卜素为研究对 象,通过最优混料设计法,以过氧化值(POV)、丙 二醛(MDA)值为指标,筛选出牡丹籽油的最优抗 氧化剂配方,并通过测定牡丹籽油的氧化诱导期, 将复合天然抗氧化剂与传统化学合成抗氧化剂 TBHQ 进行比较,确定其抗氧化效果,以期为工业 化生产中延长牡丹籽油货架期提供理论依据。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

牡丹籽油,河北圣丹农业科技开发有限公司。 TBHQ(纯度 98%),食品级,源叶生物科技有限公司;L- 抗坏血酸棕榈酸酯、 $\beta$  - 胡萝卜素,食品级, 晨光食品生物科技有限公司; $V_E$ ,食品级,汇泉生物科技有限公司。冰乙酸、三氯乙酸、异辛烷、碘化钾、乙二胺四乙酸二钠、硫代硫酸钠、无水碳酸钠、可溶性淀粉、硫代巴比妥酸、浓硫酸、重铬酸钾,均为分析级;丙二醛乙缩醛标准品。

#### 1.1.2 仪器与设备

THZ-82 恒温振荡水浴锅,金坛市杰瑞尔电器有限公司;DH6000 AB 型电热恒温培养箱,天津泰斯特仪器有限公司;紫外分光光度计,上海光谱仪器有限公司;KQ5200B 型超声波清洗机,中国玉环曙峰企业;BS214D 精密分析天平,上海双旭电子有限公司;Oxitest 油脂氧化分析仪,意大利 Velp公司。

#### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 加速氧化试验

取 200.00 g 牡丹籽油,按一定比例加入抗氧化剂,室温下用超声波清洗机(40 kHz,160 W)辅助抗氧化剂溶解 30 min,并将油样装于带盖棕色玻璃瓶中,贴好标签。采用 Schaal 烘箱加速氧化法<sup>[7]</sup>,将油样放置在(60±1)℃的恒温培养箱中加速氧化,固定时间取样测定牡丹籽油的 POV 和MDA 值,考察抗氧化剂对牡丹籽油氧化稳定性的影响。

#### 1.2.2 POV 和 MDA 值的测定

POV 的测定参考 GB 5009. 227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》中的滴定法<sup>[7]</sup>;MDA 值的测定参考 GB 5009. 181—2016《食品安全国家标准食品中丙二醛的测定》中的分光光度法<sup>[8]</sup>,得到丙二醛标准曲线方程为 Y=0.975~1x+0.007~7, $R^2=0.999~4$ (x为丙二醛的质量浓度, $\mu$ g/mL;Y为吸光度)。

#### 1.2.3 氧化诱导期的测定

通过 Oxitest 油脂氧化分析仪测定牡丹籽油的氧化诱导期,设置温度为 90%,压力为 0.6 MPa,取样量为 5.00 g。

#### 1.2.4 数据处理

试验指标重复测定 3 次,以"平均值 ±标准差" 表示。通过 Excel、IBM SPSS Statistics 20 及 Design Expert 8.0.6 软件处理和分析数据。

#### 2 结果与分析

2.1 不同抗氧化剂对牡丹籽油 POV 和 MDA 值的 影响

POV 在一定程度上可以反映食用油的品质,是 判定食用油是否变质的重要指标之一。但是,油脂 在贮藏过程中产生的过氧化物不稳定,会裂解产生 醛、酮等小分子物质,使油脂的颜色、气味改变,营养 价值降低,对机体产生不良影响,危害极大。MDA 是脂质过氧化的降解产物之一,不仅会影响油脂的 品质,还具有细胞毒性,能抑制细胞增殖,导致细胞 周亡,影响人体健康<sup>[7]</sup>。

在添加量均为 0.02% 的条件下,以添加 TBHQ 的牡丹籽油为阳性对照,未添加抗氧化剂的牡丹籽油为空白对照,观察分别添加了 L – 抗坏血酸棕榈酸酯、茶多酚棕榈酸酯、 $V_E$ 、 $\beta$  – 胡萝卜素的牡丹籽油的 POV 和 MDA 值的变化情况,结果分别见图 1、图 2。

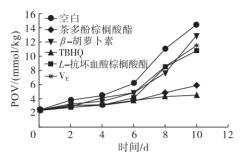


图 1 不同抗氧化剂对牡丹籽油 POV 的影响

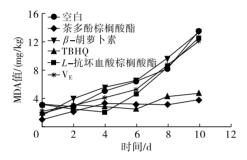


图 2 不同抗氧化剂对牡丹籽油 MDA 值的影响

由图 1 可知,各试验组的 POV 随时间的延长均呈上升趋势。与空白对照组相比,各抗氧化剂组牡丹籽油的 POV 均有不同程度的降低。其中,L-抗坏血酸棕榈酸酯、茶多酚棕榈酸酯、 $V_E$ 、 $\beta$ -胡萝卜素这 4 种抗氧化剂在牡丹籽油中的抗氧化能力均低于 TBHQ。在 4 种抗氧化剂中,茶多酚棕榈酸酯降低牡丹籽油 POV 的能力最高,在 0~6 d 时茶多酚棕榈酸酯组的 POV 变化与 TBHQ 组相近,6 d 后茶多酚棕榈酸酯组的 POV 生升速率加快,略高于TBHQ组;L-抗坏血酸棕榈酸酯组、 $V_E$ 组和 $\beta$ -胡萝卜素组牡丹籽油的 POV 在 0~6 d 时略高于茶多

酚棕榈酸酯组, $8 \sim 10 \text{ d}$  时 POV 上升速率加快,显著高于茶多酚棕榈酸酯组。通过观察牡丹籽油 POV 的变化可知,5 种抗氧化剂在牡丹籽油中的抗氧化能力为 TBHQ > 茶多酚棕榈酸酯 > L - 抗坏血酸棕榈酸酯 >  $V_F$  >  $\beta$  - 胡萝卜素。

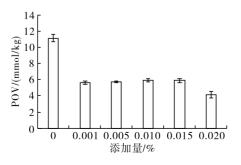
由图2可知,0 d 时试验组的 MDA 值略有不同, 这是由于 MDA 值在测定过程中需要高温加热,一 定程度上会提高牡丹籽油的 MDA 水平,各抗氧化 剂组牡丹籽油的 MDA 值与空白对照组相比均有不 同程度的降低,初步说明添加抗氧化剂可以抑制牡 丹籽油 MDA 值的增高。加速氧化后,各试验组的 MDA 值随时间的延长基本均呈上升趋势。其中:茶 多酚棕榈酸酯可以明显抑制牡丹籽油 MDA 值的增 长,其对 MDA 值的抑制能力与 TBHQ 相近;L - 抗 坏血酸棕榈酸酯组的 MDA 值在4 d 内呈下降趋势, 4~10 d 呈上升趋势,在8 d 时 MDA 值与空白对照 组相近; $V_E$ 组和 $\beta$ -胡萝卜素组的 MDA 值上升趋 势与空白对照组相近,在8 d 时  $V_{\scriptscriptstyle E}$  组的 MDA 值与 空白对照组相近, $\beta$  - 胡萝卜素组的 MDA 值略高于 空白对照组。通过观察牡丹籽油 MDA 值的变化可 知,5 种抗氧化剂在牡丹籽油中的抗氧化能力为  $TBHQ \approx 茶多酚棕榈酸酯 > V_E \approx L - 抗坏血酸棕榈$ 酸酯  $>\beta$  – 胡萝卜素。

综上可知,5 种抗氧化剂在牡丹籽油中的抗氧 化能力为 TBHQ > 茶多酚棕榈酸酯 > L - 抗坏血酸 棕榈酸酯  $> V_E > \beta -$  胡萝卜素。

#### 2.2 最优混料设计

## 2.2.1 不同添加量抗氧化剂对牡丹籽油 POV 和 MDA 值的影响

以不添加抗氧化剂的牡丹籽油为空白对照,比较了加速氧化 8 d,各抗氧化剂分别在添加量为0.001%、0.005%、0.01%、0.015%、0.02%条件下对牡丹籽油 POV 和 MDA 值的影响,结果如图 3~图 6 所示。



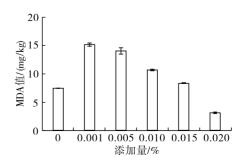
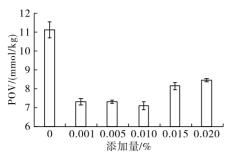


图 3 不同添加量茶多酚棕榈酸酯对牡丹籽油 POV、MDA 值的影响



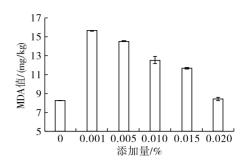
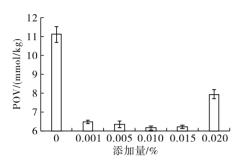


图 4 不同添加量 L – 抗坏血酸棕榈酸酯对牡丹籽油 POV、MDA 值的影响



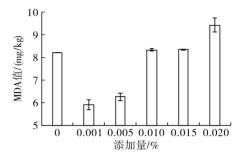
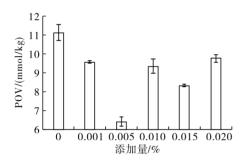


图 5 不同添加量  $V_E$  对牡丹籽油 POV、MDA 值的影响



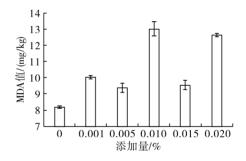


图 6 不同添加量  $\beta$  – 胡萝卜素对牡丹籽油 POV、MDA 值的影响

由图 3 可知:在 0.001% ~ 0.02% 范围内,随着茶多酚棕榈酸酯添加量的增加,牡丹籽油的 POV 先平缓上升,当添加量为 0.01% 时开始下降; MDA 值随着茶多酚棕榈酸酯添加量的增加逐渐减小; 在茶多酚棕榈酸酯添加量为 0.02% 时,牡丹籽油的 POV、MDA 值最小。综合考虑,选择茶多酚棕榈酸酯添加量范围为 0.01% ~ 0.02%。

由图 4 可知,不同添加量的 L – 抗坏血酸棕榈酸酯 均能够降低牡丹籽油的 POV,但是 MDA 值却大于空白对照组。这可能是由于 L – 抗坏血酸棕榈酸酯自身吸收氧气,分子中的烯二醇结构被氧化为二酮基,对丙二醛含量的测定产生了干扰。在  $0.001\% \sim 0.02\%$  范围内,随着 L – 抗坏血酸棕榈酸酯添加量的增加,牡丹籽油的 POV 先缓慢降低,在添加量为 0.01% 时最小,然后上升,当添加量为 0.02% 时最大;牡丹籽油的 MDA值随着 L – 抗坏血酸棕榈酸酯添加量的增加逐渐降低,但均大于空白对照组。故选择 L – 抗坏血酸棕榈酸酯的添加量范围为  $0 \sim 0.01\%$ 。

由图 5 可知:不同添加量的 V<sub>E</sub> 均能够降低牡

丹籽油的 POV, 其中在  $V_E$  添加量 0.001% ~ 0.015% 范围内 POV 较低, 变化趋于平缓, 添加量为 0.01% 时 POV 最小, 添加量为 0.02% 时 POV 最大; 在 0.001% ~ 0.02% 范围内, 随着  $V_E$  添加量的增加, 牡丹籽油的 MDA 值呈上升趋势, 添加量为 0.001% 和 0.005% 时 MDA 值显著低于空白对照组,添加量为 0.01% 和 0.015% 时 MDA 值高于空白对照组相近, 添加量为 0.02% 时 MDA 值高于空白对照组。由此可知, 适宜的  $V_E$  添加量范围为 0.001% ~ 0.015%,但是在相同添加量下,  $V_E$  在牡丹籽油中的抗氧化能力均显著低于茶多酚棕榈酸酯,并且复合抗氧化剂的总添加量为 0.02%, 故选择  $V_E$  的添加量范围为 0~0.01%。

由图 6 可知: $\beta$  - 胡萝卜素能够抑制牡丹籽油 POV 的增长,其中添加量为 0.005% 时,POV 最低;不同添加量 $\beta$  - 胡萝卜素的牡丹籽油 MDA 值均高于空白对照组,其中添加量为 0.005% 时 MDA 值最低。故选择  $\beta$  - 胡萝卜素的添加量范围为 0 ~ 0.005%。

#### 2.2.2 最优混料设计方案及结果

通过预试验,将 A(茶多酚棕榈酸酯)、B(L-抗坏血酸棕榈酸酯)、C( $V_E$ )、D( $\beta$ -胡萝卜素)4种抗氧化剂的配方添加量进行了限制,添加量分别为0.01%~0.02%、0~0.01%、0~0.01%和0~0.005%,各抗氧化剂添加量总和为0.02%;然后通过 Design Expert 8.0.6 软件的最优混料设计法设计配方,在牡丹籽油中加入各复合抗氧化剂,进行加速氧化试验,并测定加速氧化 8 d 的牡丹籽油的 POV和 MDA值,对试验结果进行回归拟合,分别建立POV( $V_P$ )和 MDA值( $V_M$ )的 Special Cubic 回归方程: $V_P$ =338.31201A+387.34360B+5.29350C-1740.63096D+6196.00325AB+59056.36124AC

+ (1.68209E + 005) AD + (1.40444E + 005) BC + 63860.90570BD + (1.84486E + 006) CD - (2.31369E + 007) ABC + (3.17871E + 006) ABD - (1.76617E + 008) ACD + (4.65621E + 005)  $BCD; V_{M} = 300.08867A + 1397.66052B$  + 822.40053C - 3173.56400D - 95857.34506AB - 41326.96979AC + (2.11045E + 005) AD + (1.78002E + 005) BC - (1.53558E + 005) BD - 59756.02528CD - (3.01562E + 007) ABC + (3.97646E + 007) ABD + (2.92078E + 007) ACD $- (4.47655E + 007) BCD_{\odot}$ 

最优混料设计方案和结果如表1所示。

表 1 最优混料设计方案和结果

)-17/5 El	4 /0/	D / C/	C/%	D /0/	POV/( mm	POV/(mmol/kg)		mg/kg)
试验号	A/%	<i>B</i> /%	C/%	D/%	实际值	预测值	实际值	预测值
1	0.01	0.005	0.005	0	6. 22 ± 0. 20	6.34	4. 10 ± 0. 02	4. 15
2	0.02	0	0	0	$6.90 \pm 0.16$	6.77	$5.92 \pm 0.02$	6.00
3	0.01	0.007	0	0.003	$8.37 \pm 0.17$	8.36	$8.10 \pm 0.14$	8.01
4	0.01	0	0.005	0.005	$7.64 \pm 0.33$	8.04	$5.66 \pm 0.20$	5.54
5	0.012	0.001	0.006	0.001	$6.73 \pm 0.00$	6.72	$5.99 \pm 0.17$	5.86
6	0.01	0	0.005	0.005	$8.43 \pm 0.29$	8.04	$5.40 \pm 0.00$	5.54
7	0.015	0	0	0.005	$8.99 \pm 0.06$	8.99	$4.49 \pm 0.05$	4.46
8	0.015	0.005	0	0	$7.48 \pm 0.12$	7.48	$4.34 \pm 0.00$	4.30
9	0.02	0	0	0	$6.64 \pm 0.07$	6.77	$6.16 \pm 0.17$	6.00
10	0.01	0.01	0	0	$7.99 \pm 0.33$	7.88	$7.30 \pm 0.23$	7.39
11	0.013	0.003	0.004	0	$6.97 \pm 0.15$	6.97	$2.93 \pm 0.13$	2.93
12	0.011	0.005	0.001	0.003	$7.65 \pm 0.13$	7.65	$6.44 \pm 0.19$	6.48
13	0.01	0	0.01	0	$9.33 \pm 0.17$	9.34	$7.06 \pm 0.01$	7.09
14	0.017	0.001	0.001	0.001	$7.06 \pm 0.21$	7.08	$5.78 \pm 0.02$	5.98
15	0.01	0.01	0	0	$7.76 \pm 0.19$	7.88	$7.46 \pm 0.15$	7.39
16	0.012	0.003	0	0.005	$8.37 \pm 0.03$	8.36	$6.05 \pm 0.03$	5.99
17	0.01	0	0.01	0	$9.35 \pm 0.11$	9.34	$7.09 \pm 0.01$	7.09
18	0.01	0.005	0	0.005	$7.72 \pm 0.26$	7.73	$5.90 \pm 0.15$	5.98
19	0.015	0	0.005	0	$9.53 \pm 0.07$	9.53	$5.51 \pm 0.02$	5.51
20	0.01	0.005	0.005	0	$6.45 \pm 0.02$	6.34	$4.19 \pm 0.11$	4.15

#### 2.3 最优混料设计方差分析

析,结果见表2和表3。

分别对 POV 和 MDA 值的回归模型进行方差分

表 2 POV 的回归模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	方差	F 值	p	显著性
回归模型	18.84	13	1.45	21.67	0.0006	* *
线性混合物	3.65	3	1.22	18.20	0.0020	**
AB	0.02	1	0.02	0.29	0.6103	不显著
AC	1.75	1	1.75	26. 12	0.002 2	**
AD	0.68	1	0.68	10.24	0.018 6	*
BC	6.89	1	6.89	103.07	< 0.000 1	* *
BD	0.28	1	0.28	4. 12	0.088 6	不显著
CD	0.15	1	0.15	2.27	0.182 6	不显著

4击	丰	1
Z江	⇗	Z

->1.74						
方差来源	平方和	自由度	方差	F 值	p	显著性
ABC	0.46	1	0.46	6.95	0.038 7	*
ABD	6.08E - 003	1	6.08E - 003	0.09	0.773 2	不显著
ACD	2.49	1	2.49	37.17	0.0009	**
BCD	2.25E - 005	1	2.25E - 005	3.36E - 004	0.986 0	不显著
残差	0.40	6	0.07			
失拟项	8.10E - 004	1	8.10E - 004	0.01	0.923 8	不显著
纯误差	0.40	5	0.08			
总计	19.24	19				

注: \* 表示 0.01 , 为显著,\*\*表示 <math>p < 0.01, 为极显著,下同。相关系数( $R^2$ ) = 0.979 1;校正系数( $R^2$ ) = 0.934 0; 变异系数 = 3.32%; 信噪比 = 14.763

由表 2 可知,POV 回归模型的 p < 0.01,表示模型极显著。失拟项 p > 0.05,不显著,且回归模型的相关系数( $R^2$ )为0.979 1,校正系数( $R^2$ )为0.934 0,说明 POV 93.40%的变化是由 A 、B 、C 、D 4 个因素的变化引起的,该方程能很好地拟合 POV 与配方比例

的关系;变异系数为 3. 32%,置信度高;信噪比为 14.763,大于 4,说明此模型可进一步预测各组分含量 对牡丹籽油 POV 的影响。从表 2 中还可以看出, AC、 BC、ACD 交互作用极显著, AD、ABC 交互作用显著, AB、BD、CD、ABD、BCD 交互作用不显著。

表 3 MDA 值的回归模型方差分析

		AC 11.		<b>工/7/</b>		
方差来源	平方和	自由度	方差	F 值	p	显著性
回归模型	31.88	13	2.45	89.92	< 0.000 1	* *
线性混合物	2.35	3	0.78	28.75	0.000 6	* *
AB	4. 63	1	4. 63	169. 62	< 0.000 1	**
AC	0.86	1	0.86	31. 38	0. 001 4	**
AD	1.08	1	1.08	39. 52	0.0008	**
BC	12. 73	1	12. 73	466. 88	< 0.000 1	**
BD	1. 80	1	1.80	65. 87	0.0002	**
CD	1. 32	1	1. 32	48. 55	0.0004	**
ABC	0. 79	1	0.79	28. 96	0.0017	**
ABD	0. 95	1	0. 95	34. 90	0.0010	**
ACD	0.07	1	0. 07	2. 49	0. 165 4	不显著
BCD	0.21	1	0.21	7.62	0.032 8	*
残差	0.16	6	0.03			
失拟项	0.08	1	0.08	5.24	0.070 8	不显著
纯误差	0.08	5	0.02			
总计	32.04	19				

注:相关系数( $R^2$ ) = 0.994 9;校正系数( $R^2_{Adj}$ ) = 0.983 8;变异系数 = 2.85%;信噪比 = 36.791

由表 3 可知, MDA 值回归模型的 p < 0.01, 表示模型极显著。失拟项 p > 0.05, 不显著, 变异系数为 2.85%,置信度高, 说明响应值 MDA 值与回归模型 拟合较好, 该方程能够很好地预测试验结果。回归方程的相关系数( $R^2$ )为 0.994 9, 校正系数( $R^2$ <sub>Adj</sub>)为 0.983 8, 说明 MDA 值 98.38% 的变化是由 A, B, C, D 4 个因素的变化引起的。信噪比为 36.791, 大于 4, 说 明此模型可进一步预测配方比例对牡丹籽油 MDA

值的影响。从表 3 还可以看出, $AB \ AC \ AD \ BC \ BD \ CD \ ABC \ ABD$  交互作用极显著,BCD 交互作用显著,ACD 交互作用不显著。

#### 2.4 配方优化

通过 Design Expert 8.0.6 软件对牡丹籽油中添加的抗氧化剂配方进行了优化,得到了几组较优的配方,配方中各抗氧化剂添加量以及响应值的预测值和实际值如表 4 所示。

表 4	116-5	711-7-	结果

	A /0/ D /0/	C / 01	D /0/	POV	POV/(mmol/kg)		MDA 值/(mg/kg)	
样品 A/% B/% C/% D/%		D/ %	预测值	实际值	预测值	实际值		
复合抗氧化剂1	0.012	0.005	0.003	0.000	6.475	$6.446 \pm 0.111^{\rm b}$	2.956	$2.953 \pm 0.065^{d}$
复合抗氧化剂2	0.010	0.005	0.005	0.000	6.299	$6.463 \pm 0.027^{\rm b}$	4. 175	$4.162 \pm 0.101^{\circ}$
复合抗氧化剂3	0.013	0.003	0.003	0.001	5.884	$5.667 \pm 0.126^{\circ}$	5.019	$4.972 \pm 0.089^{b}$
空白对照	0.000	0.000	0.000	0.000	_	$11.865 \pm 0.416^{a}$	-	$9.020 \pm 0.171^{a}$

注:同列不同字母表示差异显著(p < 0.05)

由表 4 可知,3 组抗氧化剂配方的响应值的实际值与回归模型预测值基本吻合,偏差较小。与空白对照组相比,添加了复合抗氧化剂 1、2、3 的牡丹籽油的 POV 和 MDA 值分别降低了 45.67%、45.53%、52.24%和67.26%、53.86%、44.88%,说明复合抗氧化剂能显著提高牡丹籽油的氧化稳定性。

#### 2.5 氧化诱导期比较

氧化诱导期是样品在高温、氧气条件下开始发生自动催化氧化反应的时间。氧化诱导期可以反映油脂的氧化稳定性,氧化诱导期越长则油脂氧化稳定性越好<sup>[8]</sup>。Oxitest 法是在高温、高氧分压条件下对样品进行加速氧化,通过 Oxitest 氧化分析仪测定吸氧速度来计算氧化诱导期的一种方法,该方法可以直接进行分析,不需要处理样品或使用化学试剂;当反应达到顶设条件时,样品开始消耗氧气,导致整体压力下降,Oxitest 氧化分析仪会自动记录氧化过程中压力的变化并根据压力变化曲线快慢部分的切线的交点计算得到氧化诱导期<sup>[9]</sup>。各组牡丹籽油的氧化诱导期如表 5 所示。

表 5 牡丹籽油的氧化诱导期

样品	氧化诱导期/h
空白对照	8.53
0.02% TBHQ	10.15
复合抗氧化剂1	10.65
复合抗氧化剂2	9.37
复合抗氧化剂3	10.20

由表 5 可知,各组氧化诱导期的大小依次为复合抗氧化剂 1 组 > 复合抗氧化剂 3 组 > 0.02% TBHQ 组 > 复合抗氧化剂 2 组 > 空白对照组,优化所得的 3 组复合抗氧化剂均能够提高牡丹籽油的氧化诱导期,其中复合抗氧化剂 1 组和复合抗氧化剂 3 组的氧化诱导期略高于 TBHQ 组。

#### 3 结 论

以茶多酚棕榈酸酯、L - 抗坏血酸棕榈酸酯、 $V_E$  ,  $\beta$  - 胡萝卜素 4 种抗氧化作用机制不同的抗氧化剂为主要研究对象, 采用 Schaal 烘箱加速氧化法

研究了其对牡丹籽油 POV 和 MDA 值的影响。以加速氧化 8 d 牡丹籽油的 POV 和 MDA 值为评价指标,采用最优混料设计法,得到了 3 组较优的抗氧化剂配方,分别为 0.012% 茶多酚棕榈酸酯 + 0.005% L – 抗坏血酸棕榈酸酯 + 0.003%  $V_E$  (复合抗氧化剂1),0.010% 茶多酚棕榈酸酯 + 0.005% L – 抗坏血酸棕榈酸酯 + 0.005% L – 抗坏血酸棕榈酸酯 + 0.003% L – 抗坏血酸棕榈酸酯 + 0.005% L – 抗坏血酸棕榈酸剂 L – 抗坏血酸 L – 抗水血酸 L – 抗坏血酸 L – 抗水血酸 L

#### 参考文献:

- [1] 王瑞元. 中国食用植物油加工业的现状与发展趋势[J]. 粮油食品科技,2017,25(3):4-9.
- [2] 林冉. 中国油脂油料市场:大豆地位稳固 多元化是趋势 [J]. 农经,2019(6):32-34.
- [3] 韩晨静,孟庆华,陈雪梅,等. 我国油用牡丹研究利用现状与产业发展对策[J]. 山东农业科学,2015,47(10): 125-132.
- [4] 李喜悦,高哲,毛文岳,等.牡丹种皮、种子及4种干果油脂的脂肪酸组成分析[J].食品安全质量检测学报,2015,6(4):1389-1393.
- [5] 李杰,赵声兰,陈朝银.食用油天然抗氧化剂的研究与开发[J].食品工业科技,2015,36(2):373-378.
- [6] 刘威嘉. 天然油脂抗氧化剂及其产业化应用研究进展 [J]. 中国调味品,2016,41(8):155-160.
- [7] SPIRLANDELI A L, DEMINICE R, JORDAO A A. Plasma malondialdehyde as biomarker of lipid peroxidation; effects of acute exercise [J]. Int J Sports Med, 2014, 35 (1): 14-18.
- [8] 李杨,马文君,齐宝坤,等. 温度对水酶法大豆油氧化稳定性影响[J]. 食品工业科技,2015,36(13):90-93,102.
- [9] 李晓龙. 粉末油脂氧化稳定性分析方法的评估[D]. 江苏 无锡:江南大学,2016.