

# 不同贮藏条件下水酶法牡丹籽油的 氧化稳定性与货架期预测

荣 菡<sup>1</sup>, 蔡至彦<sup>1</sup>, 邓晓彤<sup>1</sup>, 甘露菁<sup>1</sup>, 杨 丹<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学珠海学院 材料与环境学院, 广东 珠海 519088; 2. 中粮营养健康研究院 营养健康与  
食品安全北京市重点实验室, 北京 102209)

**摘要:**旨在为水酶法牡丹籽油的品质控制提供理论依据,探究不同贮藏条件下水酶法牡丹籽油的氧化稳定性,并对其货架期进行预测。采用 Schaal 烘箱模拟加速氧化法,探究了抗氧化剂、包装材料、温度对牡丹籽油过氧化值的影响,并进行了氧化动力学分析,采用 Arrhenius 方程进行拟合,建立了水酶法牡丹籽油货架期预测模型。结果表明:不同抗氧化剂的抗氧化效果排序为 0.01% 柠檬酸 + 0.01% TBHQ > 0.02% TBHQ > 0.02% 柠檬酸 > 0.2%  $\gamma$ -谷维素;包装材料的抗氧化效果排序为棕色 PET 瓶 > 棕色玻璃瓶 > 透明 PET 瓶 > 透明玻璃瓶;随着温度升高,牡丹籽油的过氧化值明显增加;建立的货架期预测模型预测牡丹籽油在 10、20、30 °C 下的货架期分别为 117、77、51 d,其实测货架期分别为 134、90、60 d。综上,使用抗氧化剂、避光、低温均能有效延缓水酶法牡丹籽油的氧化进程,建立的水酶法牡丹籽油货架期预测模型准确率良好。

**关键词:**牡丹籽油;水酶法;氧化稳定性;货架期预测

中图分类号:TS225.1;TS227

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2024)06-0112-05

## Oxidation stability of peony seed oil extracted by aqueous enzymatic method under different storage conditions and its shelf life prediction

RONG Han<sup>1</sup>, CAI Zhiyan<sup>1</sup>, DENG Xiaotong<sup>1</sup>,  
GAN Lujing<sup>1</sup>, YANG Dan<sup>2</sup>

(1. College of Material and Environment, Beijing Institute of Technology, Zhuhai, Zhuhai 519088, Guangdong, China; 2. Beijing Key Laboratory of Nutritional Health and Food Safety, COFCO Nutrition and Health Research Institute, Beijing 102209, China)

**Abstract:** In order to provide theoretical basis for quality control of peony seed oil extracted by aqueous enzymatic method, the oxidative stability of peony seed oil extracted by aqueous enzymatic method under different storage conditions were studied, and its shelf life was predicted. The effect of antioxidants, packaging materials, and temperature on the peroxide value of peony seed oil was investigated by Schaal oven simulation accelerated oxidation method. An oxidation kinetics analysis was conducted, the Arrhenius theoretical equation was used for fitting, and a shelf life prediction model of peony seed oil extracted by aqueous enzymatic method was established. The results showed that 0.01% citric acid

+ 0.01% TBHQ had the best antioxidant effect, followed by 0.02% TBHQ, 0.02% citric acid and 0.2%  $\gamma$ -oryzanol. Dark brown PET bottle had the best antioxidant effect, followed by dark brown glass bottle, transparent PET bottle, and transparent glass bottle. With the increase of temperature, the peroxide value of peony seed oil increased significantly. The established shelf life

收稿日期:2022-07-06;修回日期:2024-03-15

基金项目:广东高校省级重点平台项目特色创新类(2021KTSCX219);2022广东省大学生创新创业训练计划项目(202208762104)

作者简介:荣 菡(1984),女,讲师,硕士,主要从事食品安全快速检测与功能性食品研究(E-mail) eddie\_rong@163.com。

通信作者:甘露菁,讲师(E-mail) ganlujing@bitzh.edu.cn。

prediction model predicted that the shelf lives of peony seed oil at 10, 20 °C and 30 °C were 117, 77 d and 51 d, respectively, and its actual shelf lives were 134, 90 d and 60 d, respectively. In conclusion, the use of antioxidants, light avoidance, and low temperature can effectively delay the oxidation process of peony seed oil extracted by aqueous enzymatic method. The accuracy of the established shelf life prediction model for peony seed oil is good.

**Key words:** peony seed oil; aqueous enzymatic method; oxidation stability; shelf life prediction

牡丹(*Paeonia suffruticosa* Andr.)是芍药科药赏多用的植物,在我国资源丰富,品种繁多。牡丹籽含油量较高<sup>[1]</sup>,牡丹籽油中 $\alpha$ -亚麻酸含量较高,此外还含有角鲨烯、植物甾醇、维生素E等营养成分,具有降血脂、降血糖、抗氧化、抗炎等功效<sup>[2-3]</sup>。牡丹籽油具有较高的营养价值与食用安全性,2011年被原卫生部认定为新资源食品。

油脂制备的常见方法有压榨法和溶剂浸提法。压榨法中低温压榨法出油率低,热榨法因热处理容易导致脂质营养成分被破坏,而溶剂浸提法则存在操作烦琐、对环境不友好等问题<sup>[4]</sup>。水酶法制取牡丹籽油的原理是通过酶与植物油料的细胞壁作用,促进油脂释放,具有条件温和、无溶剂残留的优点,有一定的应用前景<sup>[5]</sup>。

牡丹籽油含有较多的不饱和脂肪酸,受氧气、光照、温度等环境因素影响容易发生氧化酸败,产生氢过氧化物,进而分解为醛、酮、酸等小分子氧化产物,导致其营养价值降低。在食用油生产与贮藏中,通过添加抗氧化剂和采用有效的避光材料能够延缓油脂的氧化反应。常见的油脂抗氧化剂有丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)等合成抗氧化剂以及天然酚类、迷迭香提取物等天然抗氧化剂。柠檬酸也是常见的油脂抗氧化剂之一,其通过与金属离子螯合降低氢过氧化物的生成,减缓油脂氧化,同时其能够与其他抗氧化剂复配,发挥协同增效的作用<sup>[6]</sup>。 $\gamma$ -谷维素是主要由阿魏酸酯组成的混合物,具有抗氧化、抗炎、降血脂、调节血糖等功效,可应用于油脂中提高其氧化稳定性<sup>[7]</sup>。

本研究以水酶法提取的牡丹籽油为对象,研究抗氧化剂、包装材料、温度等贮藏条件对其氧化稳定性的影响,通过Schaal烘箱模拟加速氧化法结合Arrhenius方程建立了水酶法牡丹籽油氧化反应动力学模型与货架期预测模型,以期水酶法牡丹籽油的实际贮藏应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

牡丹籽,山东菏泽商圣农业发展有限公司。氢

氧化钠、无水硫酸钠、重铬酸钾、冰乙酸、三氯甲烷、碘化钾、硫代硫酸钠、乙醚、无水碳酸钠、异丙醇、无水乙醇、邻苯二甲酸氢钾,均为分析纯;碱性蛋白酶(酶活240 000 U/g),丹麦诺维信公司;TBHQ(纯度 $\geq 98\%$ ),广州优锐生物科技有限公司;柠檬酸(纯度 $\geq 98\%$ ,食品级),广东省食品工业研究所; $\gamma$ -谷维素(纯度98%),上海源叶生物科技有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

电热鼓风干燥箱、电热炉,绍兴市苏珀仪器有限公司;多功能粉碎机,永康市铂欧制品有限公司;恒温磁力搅拌器,上海力辰仪器科技有限公司;PHS-3C型pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 水酶法提取牡丹籽油

参考文献[8-9]的方法,略作修改,具体如下:取牡丹籽于40 °C烘箱中干燥至恒重,去皮、粉碎后过0.25 mm(60目)筛得到牡丹籽粉。称取50 g牡丹籽粉,按料液比1:5加入蒸馏水,加入2.5%的碱性蛋白酶,并用1 mol/L的NaOH调节pH至10,在50 °C下水浴酶解8 h。酶解完成后,将水浴温度升至90 °C处理10 min灭酶,以4 500 r/min离心15 min,吸取上清液,乳液层采用冷冻破乳,即乳液置于-18 °C冰箱冷冻24 h,于45 °C水浴解冻2 h后,再以4 500 r/min离心15 min,合并上清液,得到水酶法牡丹籽油。

### 1.2.2 不同贮藏条件下牡丹籽油的氧化稳定性

采用Schaal烘箱模拟加速氧化法考察不同贮藏条件下牡丹籽油的氧化稳定性。

抗氧化剂:取牡丹籽油5份,每份30 g,其中1份油样不加任何抗氧化剂,作为空白对照,1份油样水浴加热至50 °C后加入油质量0.02%的TBHQ,在恒温磁力搅拌器上搅拌30 min,1份油样按照文献[10]的方法,水浴加热至50 °C后加入油质量0.02%的柠檬酸,在恒温磁力搅拌器上搅拌2 h,沉降、冷却、离心后得到油样,1份油样先加入油质量0.01%的TBHQ,再按上述操作加入油质量0.01%的柠檬酸,1份油样参考文献[11]的方法,水浴加热

至 50 ℃ 后添加油质量 0.2% 的  $\gamma$ -谷维素,在恒温磁力搅拌器上搅拌 30 min<sup>[12-13]</sup>。将上述油样分别置于 100 mL 透明玻璃瓶中密封,置于 60 ℃ 烘箱(有光照)中,每隔 24 h 交换样品位置并取样。

**包装材料:**取牡丹籽油 4 份,每份 30 g,分别置于 100 mL 透明玻璃瓶、棕色 PET 瓶、棕色玻璃瓶、透明 PET 瓶中密封。将上述油样置于 60 ℃ 烘箱(有光照)中,每隔 24 h 交换样品位置并取样。

**温度:**取牡丹籽油 4 份,每份 30 g,置于 100 mL 透明玻璃瓶中密封。将上述油样分别置于 25、40、60 ℃ 烘箱(有光照)中贮藏,每隔 24 h 交换样品位置并取样。

### 1.2.3 牡丹籽油理化指标的测定

酸值的测定参考 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》第一法;过氧化值的测定参考 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》第一法。

### 1.2.4 牡丹籽油货架期预测

#### 1.2.4.1 动力学模型的建立

本试验采用一级反应动力学方程建立水酶法牡丹籽油货架期预测模型。基于不同温度下牡丹籽油过氧化值数据,与一级反应动力学方程进行拟合<sup>[14]</sup>。

标准一级反应动力学方程如公式(1)所示。

$$B = B_0 e^{K_b t} \quad (1)$$

两边取对数得:

$$\ln B = \ln B_0 + K_b t \quad (2)$$

式中: $B$  为牡丹籽油的过氧化值,mmol/kg; $B_0$  为初始时牡丹籽油的过氧化值,mmol/kg; $K_b$  为反应速率常数, $d^{-1}$ ; $t$  为贮藏时间,d。

#### 1.2.4.2 Arrhenius 方程

Arrhenius 方程见公式(3)。

$$K_b = K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

将式(3)两边取对数得:

$$\ln K_b = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

式中: $K_0$  为指前因子, $d^{-1}$ ; $E_a$  为活化能, $J/(mol \cdot K)$ ; $T$  为绝对温度,K; $R$  为气体常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$ 。

Arrhenius 方程能反映食品的品质变化速率( $K_b$ )与温度( $T$ )之间的关系。以  $\ln K_b$  对  $1/T$  作图,可得到斜率为  $-E_a/R$ 、截距为  $\ln K_0$  的线性方程,即可计算出反应活化能( $E_a$ )和指前因子( $K_0$ )。

#### 1.2.4.3 货架期预测

建立不同温度下的过氧化值的一级反应动力学

方程,结合 Arrhenius 方程可得到牡丹籽油货架期( $S$ )预测模型,见公式(5)。根据 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》过氧化值上限值 9.85 mmol/kg,预测不同温度下牡丹籽油的货架期。

$$S = \frac{\ln B - \ln B_0}{K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad (5)$$

### 1.2.5 数据统计与分析

每组试验重复 3 次,以“平均值  $\pm$  标准差”表示,采用 GraphPad Prism(9.5.0)软件进行数据分析与绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水酶法牡丹籽油的过氧化值与酸值

水酶法牡丹籽油的过氧化值与酸值见表 1。

表 1 水酶法牡丹籽油的过氧化值与酸值

项目	指标
过氧化值/(mmol/kg)	4.121 $\pm$ 0.021
酸值(KOH)/(mg/g)	2.321 $\pm$ 0.606

由表 1 可知,水酶法牡丹籽油的过氧化值为 4.121 mmol/kg,酸值(KOH)为 2.321 mg/g,均符合 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》规定[酸值(KOH)  $\leq$  3.0 mg/g,过氧化值  $\leq$  9.85 mmol/kg]。碱性蛋白酶对牡丹籽进行破壁,其抗氧化物质得以溶出,可以获得较好的抗氧化能力<sup>[15]</sup>。但本试验水酶法牡丹籽油的酸值偏高,可能与牡丹籽油在提取过程中的分离操作有关,导致其中存在一定的水分,促进了油脂水解。

### 2.2 不同贮藏条件下水酶法牡丹籽油的氧化稳定性

#### 2.2.1 抗氧化剂对牡丹籽油过氧化值的影响

油脂在贮藏过程中容易发生氧化酸败,过氧化值是牡丹籽油的重要品质指标。考察了在烘箱模拟加速氧化条件(60 ℃)下,不同抗氧化剂对牡丹籽油过氧化值的影响,结果如图 1 所示。

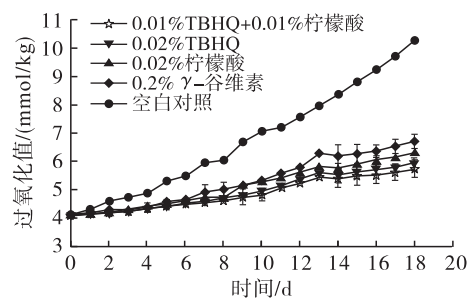


图 1 抗氧化剂对牡丹籽油过氧化值的影响

从图 1 可以看出,相较于空白对照样品,添加抗氧化剂的油样均实现了延缓氧化的效果,与冯红霞等<sup>[16]</sup>的研究结果一致。空白对照样品的过氧化值

增幅最明显,在18 d时超过 GB 2716—2018 所规定的 9.85 mmol/kg。在7 d前,添加各种抗氧化剂的牡丹籽油的过氧化值无明显差异。不同抗氧化剂的抗氧化效果排序为复配抗氧化剂(0.01% TBHQ + 0.01% 柠檬酸) > TBHQ (0.02%) > 柠檬酸 (0.02%) >  $\gamma$ -谷维素(0.2%),说明复配抗氧化剂能够协同增效,延长牡丹籽油的货架期。

### 2.2.2 包装材料对牡丹籽油过氧化值的影响

光照是油脂发生光敏氧化的重要影响因素。结合市售食用植物油常见的包装材料,以棕色玻璃瓶、棕色 PET 瓶、透明 PET 瓶为包装材料,透明玻璃瓶为空白对照,考察在烘箱模拟加速氧化(60℃)条件下,包装材料对牡丹籽油过氧化值的影响,结果如图2所示。

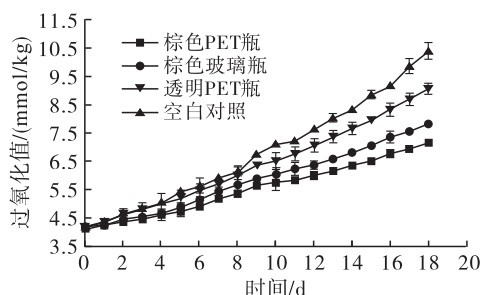


图2 包装材料对牡丹籽油过氧化值的影响

由图2可知,棕色包装材料贮藏的牡丹籽油过氧化值增幅低于透明包装材料,说明避光贮藏能够有效延缓油脂氧化进程,特别是减少光敏氧化作用<sup>[17-18]</sup>。不同包装材料的抗氧化效果排序为棕色 PET 瓶 > 棕色玻璃瓶 > 透明 PET 瓶 > 透明玻璃瓶。在60℃条件下,以透明玻璃瓶包装的牡丹籽油过氧化值上升显著,贮藏18 d时超过 GB 2716—2018 所规定的过氧化值限值(9.85 mmol/kg),而此时以棕色 PET 瓶、棕色玻璃瓶、透明 PET 瓶贮藏的牡丹籽油过氧化值分别为7.09、7.75、8.94 mmol/kg,说明这3种包装材料能够有效延缓油脂氧化进程,且抗氧化效果与包装材料的避光效果有关。

### 2.2.3 温度对牡丹籽油过氧化值的影响

高温会促进油脂不饱和脂肪酸产生更多的链式自由基,进而加速氢过氧化物的形成,导致过氧化值升高。温度对牡丹籽油过氧化值的影响如图3所示。

由图3可知,在25、40℃下贮藏的牡丹籽油前8 d过氧化值并未出现明显差异,之后随着温度升高,牡丹籽油过氧化值明显增加。60℃下贮藏18 d时,牡丹籽油的过氧化值超过 GB 2716—2018 所规定的过氧化值限值(9.85 mmol/kg),而40、25℃条件下

贮藏18 d,牡丹籽油的过氧化值分别为6.24、5.37 mmol/kg,远低于60℃下的。温度对油脂氧化酸败的影响主要来自不饱和脂肪酸的双键氧化,高温容易引发其链式自动氧化,导致氧化反应进程加快,与马芸等<sup>[17]</sup>的研究结论一致。

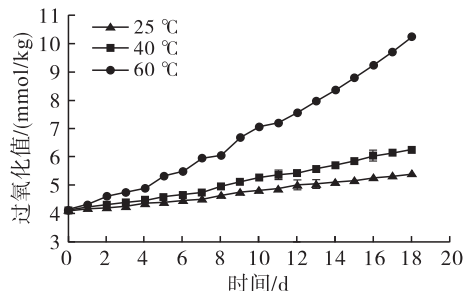


图3 温度对牡丹籽油过氧化值的影响

### 2.3 水酶法牡丹籽油的货架期预测

#### 2.3.1 氧化反应动力学

油脂氧化进程一般遵循一级反应动力学规律,根据标准一级反应动力学方程两边经对数处理后的结果,建立了贮藏时间( $x$ )与过氧化值( $y$ )之间的关系。水酶法牡丹籽油在不同温度贮藏时的过氧化值的一级反应动力学参数如表2所示。

表2 水酶法牡丹籽油不同温度贮藏时的过氧化值一级反应动力学参数

温度/℃	一级反应动力学方程 (经对数处理)	$K_b/d^{-1}$	决定系数 ( $R^2$ )
25	$y = 0.0147x + 1.413$	0.0147	0.9718
40	$y = 0.0231x + 1.416$	0.0231	0.9788
60	$y = 0.0505x + 1.423$	0.0505	0.9885

注:水酶法牡丹籽油初始过氧化值为4.126 mmol/kg

由表2可知,不同温度条件下,牡丹籽油过氧化值随时间的变化均符合一级反应动力学规律,且各温度条件下的方程拟合良好( $R^2 > 0.97$ )。随着贮藏温度降低,反应速率常数( $K_b$ )逐渐减小,油脂氧化速度减缓。

#### 2.3.2 货架期预测与验证

根据25、40、60℃下牡丹籽油的过氧化值,以温度的倒数( $1/T$ )为自变量, $\ln K_b$ 为因变量作图,结果见图4。

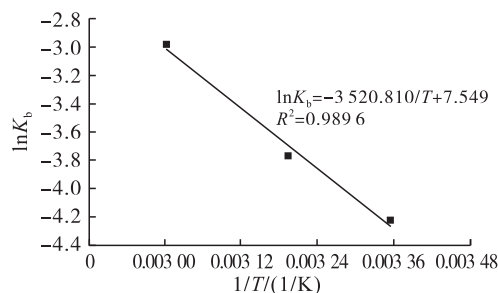


图4 水酶法牡丹籽油过氧化值变化的 Arrhenius 拟合方程

由图4可知,斜率为 $-E_a/R$ 、截距为 $\ln K_0$ 的线性方程为 $\ln K_b = -3\,520.810/T + 7.549$ ,方程决定系数( $R^2$ )为0.989 6,说明 $\ln K_b$ 与 $1/T$ 具有良好的线性相关性。将从线性方程得到的 $-E_a/R$ 、 $\ln K_0$ 代入 Arrhenius 方程即可得到水酶法牡丹籽油货架期预测方程,见公式(6)。

$$S = \frac{\ln B - \ln B_0}{1\,898.65 \exp\left(-\frac{3\,520.810}{T}\right)} \quad (6)$$

根据 GB 2716—2018 所规定的过氧化值限值(9.85 mmol/kg),预测牡丹籽油在 10、20、30℃ 下的货架期,并进行验证试验,比较实测值与预测值的相对误差,以验证预测模型的准确性,结果如表 3 所示。

表 3 水酶法牡丹籽油不同温度贮藏时货架期预测值与实测值对比

温度/℃	货架期/d		相对误差/%
	预测值	实测值	
10	117	134	12.7
20	77	90	14.4
30	51	60	15.0

由表 3 可以看出,10、20、30℃ 下牡丹籽油的货架期预测值分别为 117、77、51 d,实测值分别为 134、90、60 d,相对误差均在 15% 内,说明本试验建立的水酶法牡丹籽油的货架期预测模型准确,可对水酶法牡丹籽油品质稳定性的监控提供一定的理论基础。

### 3 结论

本文采用水酶法提取牡丹籽油,并采用 Schaal 烘箱模拟加速氧化法,考察了抗氧化剂、包装材料、温度对其氧化稳定性的影响。结果表明:水酶法牡丹籽油的过氧化值与酸值(KOH)分别为 4.121 mmol/kg 和 2.321 mg/g。添加抗氧化剂能够显著延缓油脂氧化,其中复配抗氧化剂(0.01% TBHQ + 0.01% 柠檬酸)的效果最佳,其次是 TBHQ、柠檬酸、 $\gamma$ -谷维素;包装材料亦能有效延缓油脂氧化进程,棕色 PET 瓶的效果最佳,其次是棕色玻璃瓶和透明 PET 瓶。根据油脂氧化一级反应动力学方程与 Arrhenius 方程,构建了水酶法牡丹籽油货架期预测模型,经过验证,该模型预测结果良好,可对牡丹籽油的货架期进行有效预测。

### 参考文献:

[1] SU J, MA C, LIU C, et al. Hypolipidemic activity of peony seed oil rich in  $\alpha$ -linolenic, is mediated through inhibition of lipogenesis and upregulation of fatty acid  $\beta$ -oxidation[J]. J Food Sci, 2016, 81(4): H1001 -

H1009.  
 [2] 程安玮,孙金月,王维婷,等.牡丹籽油的研究进展[J].食品科学技术学报,2016,34(3):79-84.  
 [3] 樊永康,项婷,王微,等.牡丹籽油营养成分及加工工艺研究进展[J].食品与机械,2018,34(10):196-201.  
 [4] MWAURAH P W, KUMAR S, KUMAR N, et al. Novel oil extraction technologies: Process conditions, quality parameters, and optimization[J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2020, 19(1): 3-20.  
 [5] 李晴,陆胜民,王阳光,等.冷榨法和水酶法提取对山核桃油活性成分的影响[J].中国油脂,2022,47(2):23-27.  
 [6] 李京东,王洋,王春利.几种抗氧化剂对橄榄油抗氧化性研究[J].食品工业,2013,34(9):65-67.  
 [7] YI B, LEE J, KIM M J. Increasing oxidative stability in corn oils through extraction of  $\gamma$ -oryzanol from heat treated rice bran[J/OL]. J Cereal Sci, 2020, 91: 102880[2022-07-06]. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2019.102880.  
 [8] 张娟,代鑫鹏,周研,等.水酶法提取牡丹籽油的工艺条件优化[J].食品研究与开发,2018,39(18):51-56.  
 [9] 彭瑶瑶,王千千,王爱梅,等.水酶法提取牡丹籽油的研究[J].中国油脂,2014,39(6):12-17.  
 [10] 孙赫一,宋春丽,任健,等.冷榨油莎豆油柠檬酸辅助水化脱胶工艺优化及品质变化分析[J].中国油脂,2023,48(2):1-5.  
 [11] 金俊,陈燕飞,曹九超,等.谷维素含量对米糠油透明度与酸值的影响[J].中国油脂,2013,38(5):9-12.  
 [12] SUNIL L, SRINIVAS P, PRASANTH KUMAR P K, et al. Oryzanol as natural antioxidant for improving sunflower oil stability[J]. J Food Sci Technol, 2015, 52(6): 3291-3299.  
 [13] 李胜,马传国,殷俊俊,等. $\gamma$ -谷维素与 $\beta$ -谷甾醇凝胶油研究进展[J].粮食与油脂,2015,28(6):4-8.  
 [14] 邓杨勇,高军龙,赵美钰,等.山核桃油在贮藏期间的品质变化规律及货架期预测[J].中国油脂,2024,49(1):90-94.  
 [15] 葛杭丽,彭丽,孟祥河,等.不同提取方法所得山茶油的品质比较[J].浙江农业学报,2017,29(7):1195-1200.  
 [16] 冯红霞,王文亲,吴雪,等.水酶法油茶籽油的氧化稳定性及抗氧化活性分析[J].粮食与油脂,2022,35(8):57-60,71.  
 [17] 马芸,杨成,嘉寇特,等.奇亚籽油储藏稳定性研究及货架期预测[J].中国粮油学报,2022,37(12):150-155.  
 [18] 刘晓庚.光氧化及其对食品安全的影响[J].食品科学,2006,27(11):579-583.