

制油工艺对油茶籽油营养品质的影响

张智敏, 吴苏喜*, 刘瑞兴

(长沙理工大学化学与生物工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘 要: 从不同制油方法及毛油不同精炼工序的角度分析工艺对油茶籽油营养品质的影响。结果表明: 冷榨工艺制得的油茶籽毛油中不饱和脂肪酸成分含量最高为 $(87.92 \pm 0.06)\%$, 其次是水酶法工艺为 $(87.83 \pm 0.05)\%$; 精炼工序对油茶籽油的脂肪酸组成没有显著的影响($P > 0.05$)。冷榨工艺得到的油茶籽毛油中VE总含量高达 $(213.70 \pm 1.30)\text{mg/kg}$, 水酶法得到的毛油VE达到 $(204.45 \pm 1.24)\text{mg/kg}$, 均显著高于其他工艺($P < 0.05$)。冷榨工艺毛油中角鲨烯含量高达 $(113.71 \pm 1.20)\text{mg/kg}$, 水酶法毛油角鲨烯含量为 $(114.37 \pm 1.16)\text{mg/kg}$, 均略高于热榨工艺($P > 0.05$), 显著高于其他工艺($P < 0.05$)。毛油精炼过程中, VE和角鲨烯含量大量损失。碱炼和脱臭工序是影响油茶籽油营养品质的主要环节。

关键词: 油茶籽油; 脂肪酸; 角鲨烯; VE

Effect of Production Process on Nutritional Quality of Camellia Seed Oil

ZHANG Zhi-min, WU Su-xi*, LIU Rui-xing

(College of Chemistry and Bio-engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: In this work, the influence of different oil extraction methods and different refining processes on nutritional quality of camellia seed oil was investigated. The results showed that the crude oil extracted by cold pressing had the highest content of unsaturated fatty acids $(87.92 \pm 0.06)\%$ followed by that $(87.83 \pm 0.05)\%$ from aqueous enzymatic extraction, AEE. No significant difference was observed in fatty acid composition of refined oils following different refining processes ($P > 0.05$). The total content of VE in cold pressed oil was $(213.70 \pm 1.30) \text{ mg/kg}$ while AEE oil contained $(204.45 \pm 1.24) \text{ mg/kg}$ VE, which were significantly higher than that of the oils extracted by five other methods including cold pressing ($P < 0.05$). The contents of squalene in cold pressed and AEE oils were $(113.71 \pm 1.20) \text{ mg/kg}$ and $(114.37 \pm 1.16) \text{ mg/kg}$, respectively, which were slightly higher than that of the oil extracted by hot pressing ($P > 0.05$) but significantly higher than that of the oil extracted by three other methods ($P < 0.05$). However, significant losses of VE and squalene were found during refining. Alkali refining and deodorization process were main steps which affect the nutritional quality of camellia seed oil.

Key words: camellia seed oil; fatty acids; squalene; VE

中图分类号: TS225.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)11-0268-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201311058

油茶籽油是从木本植物油茶籽果中榨取的食用油, 又名山茶油、茶籽油。油茶与油棕(*Elaeis guineensis* Jacq.)、油橄榄(*Olea europaea* L.)、椰子(*Cocos nucifera* L.)并称为世界4大木本油料作物^[1]。油茶籽油的理化性质与国际上较名贵的橄榄油相似, 包含棕榈酸、硬脂酸、花生酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、脂溶性维生素等70多种成分^[2], 是一种营养价值极高的食用植物油脂, 具有广阔的应用前景。因此, 开发高效、安全的油茶籽油提取制备方法具有重要意义。

目前油茶籽油工业提取制备的传统方法, 主要有生

产上较成熟的机械压榨法和溶剂浸提法。根据压榨工作过程中茶籽在榨膛内的温度不同, 可分为高温压榨工艺(热榨)和低温压榨工艺(冷榨)。而寻找新型油脂制取方法是近年来油脂加工业研究的一个重要方向, 由此发展起来的水酶法、超临界CO₂萃取法(SCFE)和亚临界萃取法(SWE)备受关注。

本研究将从不同种类的制油工艺和毛油精炼工艺的各个环节对油茶籽油品质进行分析, 探究油茶籽油生产过程中工艺条件对营养成分含量的影响, 为油脂生产加工提供支持。

收稿日期: 2012-02-24

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(13JJ9006); 湖南省教育厅资助科研项目(11A007)

作者简介: 张智敏(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食用油脂安全分析。E-mail: cslgdxzzm@163.com

*通信作者: 吴苏喜(1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为油脂科学与工程技术。E-mail: wsx6524@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

油茶籽, 2011年购自农户, 于湖北华怡木本油脂有限公司和永兴泰宇茶油有限公司压榨、浸出制油并精炼, 于实验室制备SCFE、SWE和水酶法油茶籽毛油。

脂肪酸标准品 美国Sigma公司; 植物油抽提溶剂 长沙市新鸿胜化工原料有限公司; 甲醇钾(色谱纯) 湖南师大化学试剂厂; 无水硫酸钠 广东省台山市化工厂; 正己烷(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 甲醇(色谱纯) 上海德正化工有限公司; 0.45 μ m滤膜 天津津腾试验设备有限公司; 无水乙醇、无水乙醚(分析纯) 衡阳市凯信化工试剂有限公司; 氢氧化钠 天津市化学试剂三厂; 抗坏血酸 天津市化学试剂一厂; VE标准品 美国Supelco公司; 角鲨烯标准品(纯度99%) 北京恒元启天化工技术研究院。

1.2 仪器与设备

GC-C₁₄气相色谱仪(FID检测器)、LC-20AT高效液相色谱仪(紫外检测器, C₁₈色谱柱)、AUY120电子分析天平(0.0001g) 日本岛津公司; UV754紫外-可见分光光度计 上海精密科学仪器有限公司; KQ3200DA超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; MAXI-MIX II涡旋混合器 美瑞泰克科技有限公司; RE-52AA旋转蒸发器 上海雅荣生化设备仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 油茶籽油中脂肪酸含量的测定

1.3.1.1 脂肪酸简单甲酯化

准确称取0.100g油, 加入2.5mL正己烷、1mL甲醇钾, 振荡5min, 加入无水硫酸钠, 振荡1~2min, 3000r/min离心20min, 最后取上清液用于色谱分析。进样量为1 μ L。

1.3.1.2 脂肪酸测定

采用气相色谱法对脂肪酸进行测定。

Supelco wax 10毛细管柱(30m \times 0.32mm, 0.25 μ m), FID检测器。测定条件为: 进样口为280 $^{\circ}$ C, 检测器温度为280 $^{\circ}$ C。色谱柱起始温度为180 $^{\circ}$ C, 保持0.5min后, 以5 $^{\circ}$ C/min上升至220 $^{\circ}$ C, 保持0min, 再以15 $^{\circ}$ C/min升至240 $^{\circ}$ C停留5min, 最后2 $^{\circ}$ C/min升至242 $^{\circ}$ C停留2min。

载气(N₂)压力100kPa; 氢气压力60kPa, 空气压力50kPa, 进样量1.0 μ L, 分流比1:10。

采用峰面积归一化法进行相对含量分析。

1.3.2 油茶籽油中VE含量的测定

采用液相色谱法对VE含量进行测定。

1.3.2.1 色谱条件

C₁₈色谱柱(4.6mm \times 250mm, 5 μ m); 流动相: 甲醇, 临用前脱气; 流速: 0.9mL/min; 柱温: 35 $^{\circ}$ C; 紫外检测器波长: 294nm。量程: 0.02; 进样量: 20 μ L。

1.3.2.2 溶液配制与样品制备

标准液: 配制及标定方法参考GB/T 5009.82—2003《食品中维生素A和维生素E的测定》^[3]。

标准系列溶液: 分别取已标定浓度的VE标准液60、80、100、120、140 μ L, 用脱醛乙醇定容至10mL, 配成标准系列的梯度溶液。

样品的制备: 参照GB/T 5009.82—2003《食品中维生素A和维生素E的测定》^[3]。

1.3.3 油茶籽油中角鲨烯含量的测定

采用气相色谱法对角鲨烯进行测定。

1.3.3.1 色谱条件

色谱柱: ZB-5(30m \times 0.25mm, 0.25 μ m); 升温程序: 初温180 $^{\circ}$ C, 以10 $^{\circ}$ C/min升温至280 $^{\circ}$ C, 保持20min; 进样口温度: 290 $^{\circ}$ C; 检测器温度: 300 $^{\circ}$ C; 载气: 高纯氮气; 载气流速: 2mL/min; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1 μ L。

1.3.3.2 溶液配制与样品制备

角鲨烯标准储备液: 精密称取角鲨烯10mg置10mL容量瓶中, 加正己烷适量, 振摇, 使角鲨烯溶解后, 再加正己烷至刻度, 摇匀, 为1mg/mL的角鲨烯储备液。

角鲨烯标准系列溶液: 取适量的1mg/mL的角鲨烯标准储备液用正己烷依次梯度稀释成质量浓度为40、80、120、160、200 μ g/mL的标准液。

样品的制备: 精确称取油样约0.2000g, 于1.5mL的离心管中, 用正己烷定容到1mL, 摇匀, 待气相色谱检测。

2 结果与分析

2.1 油茶籽油在不同制取过程中脂肪酸含量的变化

2.1.1 不同制油方法对油茶籽油中脂肪酸含量的影响

油茶籽油的脂肪酸主要是由棕榈酸、油酸和亚油酸组成, 还含有少量的亚麻酸和花生一烯酸等。据报道^[4-5], 油茶籽油含不饱和脂肪酸超过91.5%, 油酸含量高达80%~83%, 亚油酸含量高达7%~13%。具有预防和治疗高血压、冠心病、动脉粥样硬化等心血管疾病以及抗氧化等功效^[6-7]。且不含芥酸、山愈酸等组分, 易于消化和吸收。

由表1可知, 用不同制油方法得到的油茶籽油中, 油酸含量最高的是水酶法毛油(79.12 \pm 0.12)%, 其次是冷榨毛油(78.41 \pm 0.10)%; 亚油酸含量最高的是热榨毛油(13.66 \pm 0.14)%, 其次是SCFE毛油(8.88 \pm 0.15)%; 亚麻酸含量最高的是冷榨毛油(0.57 \pm 0.01)%, 其次是水酶法毛油和SWE毛油(0.47%), 含量最低的是浸出毛油(0.38%); 花生一烯酸含量最高的是水酶法毛油(0.84 \pm 0.01)%, 含量最低的是SCFE毛油(0.48 \pm 0.03)%。综合来说, 冷榨工艺制得的油茶籽油毛油中不饱和脂

肪酸成分含量最高(87.92±0.06)%, 其次是水酶法工艺(87.83±0.05)%。图1为冷榨毛油的脂肪酸图谱。

表1 不同制油方法对油茶籽油中主要脂肪酸含量的影响
Table 1 Influence of different production processes on the contents of main fatty acids in camellia seed oil

制油方法	棕榈酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	花生一烯酸	总脂肪酸	总不饱和脂肪酸
热榨毛油	10.36±0.05	71.67±0.16	13.66±0.14	0.42±0.01	0.71±0.01	96.82±0.10	86.46±0.08
冷榨毛油	8.40±0.07	78.41±0.10	8.21±0.13	0.57±0.01	0.73±0.01	96.32±0.06	87.92±0.06
浸出毛油	9.06±0.08	77.27±0.18	8.86±0.15	0.38	0.56±0.01	96.13±0.14	87.07±0.08
SCFE毛油	9.00±0.09	76.97±0.17	8.88±0.15	0.43±0.01	0.48±0.03	95.76±0.08	86.76±0.02
SWE毛油	8.12±0.06	76.39±0.12	7.74±0.10	0.47	0.72±0.02	93.44±0.09	85.32±0.07
水酶法毛油	7.39±0.04	79.12±0.12	7.40±0.12	0.47	0.84±0.01	95.22±0.05	87.83±0.05

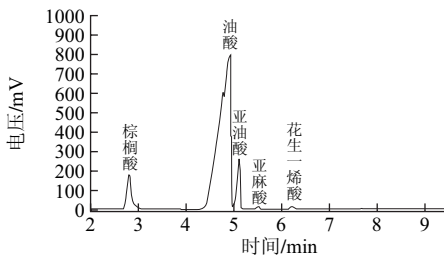


图1 冷榨毛油的脂肪酸色谱图

Fig.1 GC chromatogram of fatty acids in the crude oil extracted by cold pressing

2.1.2 不同精炼工序对油茶籽油中主要脂肪酸含量的影响

表2 不同精炼工序对油茶籽油中主要脂肪酸含量的影响
Table 2 Influence of different refining processes on the contents of main fatty acid in camellia seed oil

精炼工序	棕榈酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	花生一烯酸	总脂肪酸	总不饱和脂肪酸
热榨毛油	10.36±0.05	71.67±0.16	13.66±0.14	0.42±0.01	0.71±0.01	96.82±0.10	86.46±0.08
碱炼油	10.65±0.03	70.96±0.16	13.65±0.13	0.46±0.01	0.76±0.04	96.48±0.02	85.83±0.03
脱色油	10.88±0.09	70.56±0.14	13.99±0.11	0.44±0.01	0.76±0.01	96.64±0.13	85.75±0.08
脱臭油	10.91±0.04	70.61±0.18	14.22±0.18	0.44±0.01	0.77	96.95±0.05	86.04±0.02
冬化油	8.67±0.06	72.36±0.18	14.57±0.19	0.50	0.87±0.01	96.97±0.06	88.30±0.09

由表2可知, 碱炼、脱色和脱臭工序中, 亚麻酸和花生一烯酸的含量基本无变化。油酸含量在碱炼和脱色工序后少量降低, 可能是源于脂肪酸的异构化及分解。精炼过程中, 饱和脂肪酸的含量逐渐增多, 而冬化工序后, 饱和脂肪酸含量大幅降低, 原因是过滤时饱和脂肪酸以结晶形式被大量脱除, 相应地, 导致不饱和脂肪酸的百分含量相对提高。

2.2 油茶籽油传统制取过程中VE含量的变化

现代医学研究已经证实, 油茶籽油中某些微量物质对人体健康有益, 如天然VE是一种性能优良的抗氧化剂及天然营养剂, 具有防止血管硬化、延缓衰老和抑制自由基等多种生理功能, 是治疗和辅助治疗的有效药物^[8]。图2、3分别为标准品和油茶籽冷榨毛油的VE色谱图。

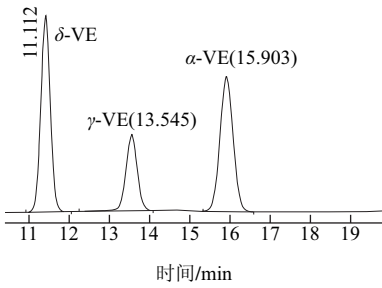


图2 标准品色谱图

Fig.2 GC chromatogram of fatty acid standards

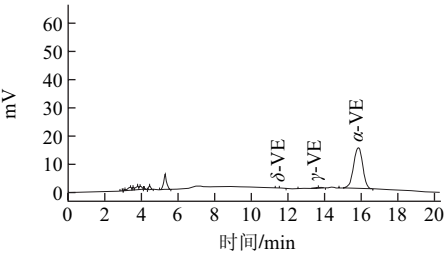


图3 冷榨毛油的VE色谱图

Fig.3 GC chromatogram of VE in the crude oil extracted by cold pressing

表3 不同制油方法对油茶籽油中VE含量的影响

Table 3 Influence of different production processes on the content of VE of camellia seed oil

制油方法	热榨毛油	冷榨毛油	浸出毛油	水酶法毛油	SCFE毛油	SWE毛油
α-VE	170.55±1.04	204.60±1.21	149.45±0.85	198.01±1.17	158.71±0.82	115.86±0.89
γ-VE	10.18±0.12	6.59±0.10	4.53±0.10	5.40±0.11	6.87±0.11	5.21±0.08
δ-VE	2.86±0.10	2.50±0.11	0.11±0.12	1.04±0.08	0.08±0.10	0.03±0.04
总VE	183.59±1.09	213.70±1.30	154.08±0.76	204.45±1.24	165.66±0.92	121.10±0.96

由表3可知, 6种不同制油方法中, 通过冷榨工艺得到的油茶籽毛油中VE总含量最高, 达到了(213.70±1.30)mg/kg, 其次是水酶法毛油, 达到(204.45±1.24)mg/kg, 均显著高于热榨毛油及浸出毛油($P<0.05$)。

表4 不同精炼工序对油茶籽油中VE含量的影响

Table 4 Influence of different refining processes on the content of VE of camellia seed oil

精炼工序	热榨毛油	碱炼油	脱色油	脱臭油	冬化油
α-VE	170.55±1.04	140.88±0.76	130.93±0.78	74.02±0.85	57.30±0.52
γ-VE	10.18±0.12	5.11±0.08	4.90±0.11	3.80±0.11	2.90±0.15
δ-VE	2.86±0.10	0.57±0.13	0.14±0.12	0	0
总VE	183.59±1.09	146.56±0.60	135.97±0.91	77.82±0.97	60.15±0.66

由表4可知, 毛油精炼过程中, VE含量不断减少, 较碱炼工序和脱臭工序损失最为严重, 损失率分别高达20.17%和42.77%。这是由于VE易被氧化、对碱液比较敏感的化学性质, 以及在真空脱臭过程中会随着馏分产物

一起从油脂中脱离出来所致^[9]。鲁志成等^[10]的研究也表明,碱液和皂脚会吸附VE,导致油中VE含量的损失。

2.3 油茶籽油制取过程中角鲨烯含量的变化

角鲨烯有提高血红蛋白的携氧能力,促进新陈代谢,提高机体免疫力和降低血清总胆固醇、防止动脉粥样硬化等功能,并且有提高体内超氧化物歧化酶活性、增强机体免疫力和抗肿瘤作用、抗衰老、抗真菌和增强抗菌药物的功效与作用等多种生理功能^[11-14]。

某些鱼肝油中角鲨烯含量高达80%,是角鲨烯的主要提取来源^[15]。迄今为止发现的角鲨烯含量较高的植物油主要为橄榄油^[15-16]和苋属植物的种子油^[17-18],橄榄油中的角鲨烯含量大约为0.3%~0.7%,其他食用油中的角鲨烯含量仅为0.002%~0.03%。油茶籽油中也含有微量的这种生物活性物质。图4、5分别为标准品和油茶籽冷榨毛油的角鲨烯色谱图。

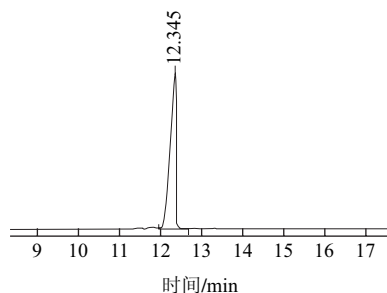


图4 角鲨烯标准品色谱图

Fig.4 GC chromatogram of squalene standard

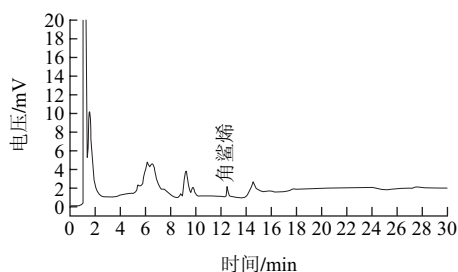


图5 冷榨毛油的角鲨烯色谱图

Fig.5 GC chromatogram of squalene in the crude oil extracted by cold pressing

表5 不同制油方法对油茶籽油中角鲨烯含量的影响

Table 5 Influence of different production processes on the content of squalene in camellia seed oil

制油方法	热榨毛油	冷榨毛油	浸出毛油	水酶法毛油	SCFE毛油	SWE毛油
含量/(mg/kg)	109.72±1.13	113.71±1.20	96.08±0.86	114.37±1.16	85.20±1.18	101.63±1.03

由表5可知,使用不同的制油方法,水酶法制得的油茶籽毛油中角鲨烯含量最高,为(114.37±1.16)mg/kg,稍高于传统热榨工艺($P>0.05$),显著高于传统浸出工

艺、SCFE工艺和SWE工艺($P<0.05$)。冷榨工艺制得的油茶籽毛油中角鲨烯含量为(113.71±1.20)mg/kg,对微量活性物质角鲨烯的保留能力仅次于水酶法工艺($P>0.05$)。

表6 不同精炼工序对油茶籽油中角鲨烯含量的影响

Table 6 Influence of different refining processes on the content of squalene in camellia seed oil

制油方法	热榨毛油	碱炼油	脱色油	脱臭油	冬化油
含量/(mg/kg)	109.72±1.13	97.91±0.80	89.68±0.83	43.29±1.06	33.34±1.01

由表6可知,毛油精炼会造成活性物质角鲨烯的大量损失,尤其在脱臭工序后,角鲨烯含量较毛油减少了60.55%,说明高温真空环境会使部分角鲨烯随着水蒸气被带走。这和文献[19]中报道的脱臭可使约80%的角鲨烯进入脱臭馏出物中的结论一致。

3 结论

油茶籽毛油中含有大量的营养物质,诸如VE和角鲨烯等,这些物质在精炼工艺中均会大量损失,尤其在碱炼及脱臭工序,损失最为严重。这是由于活性物质VE易被氧化,对碱液敏感,在真空脱臭过程中会随着馏分产物一起从油脂中脱离出来,角鲨烯在高温条件下气化被脱臭时通入的水蒸气带走,从而降低了油茶籽油的营养品质。

在传统制油工艺基础上发展起来的冷榨法和水酶法,采用低温技术,避免了高温加工油脂会产生有害物质诸如反式脂肪酸、苯并(a)芘的负面效应,而又大量保留了油茶籽油中的生物活性物质,如不饱和脂肪酸、VE、角鲨烯等。制得的毛油色泽浅,酸价及过氧化值都较低,而且较好地保留了油茶籽油的固有风味,可以不经过程或者仅仅通过碱炼处理即可达到一级食用油的标准。在国外冷榨食用油被冠以“冷榨天然食用油”的商品名,按绿色食品以远高于其他方式加工的食用油的价格为人们所接受。

因此,冷榨工艺和水酶法工艺作为可以完整保留油茶籽油营养品质的油脂生产及加工工艺值得深入的开发利用。

参考文献:

- [1] 王丽霞,庞杰,陆燕. 茶油的加工和利用[J]. 粮油食品科技, 2004, 12(3): 33-36.
- [2] 张卫明,吴国荣,赵海涛,等. 油茶籽油和饼粕的化学成分研究[J]. 南京师范大学学报, 1992, 15(3): 23-26.
- [3] GB/T 5009.82-2003 食品中维生素A和维生素E的测定[S]. 2003.
- [4] 庄瑞林. 中国油茶[M]. 2版. 北京: 中国林业出版社, 2008.
- [5] 肖婷,陈建华,黄少烈. 茶籽油的精制方法研究进展[J]. 广东化工,

- 2007, 34(3): 44-47.
- [6] 李秋庭, 陆顺忠. 前景广阔的保健食用油: 油茶籽油[J]. 广西林业科学, 2003, 32(3): 550-551; 651.
- [7] 邓小莲, 谢光盛, 黄树根. 保健茶油的研制及其调节血脂的作用[J]. 中国油脂, 2002, 27(5): 96-98.
- [8] 袁明雪, 黄象男, 韩绍印. 天然维生素E的研究进展[J]. 生物学杂志, 2008, 25(3): 13-15.
- [9] 何伟. 反相液相色谱法测定植物油中VE含量的方法研究[D]. 湖南: 湖南农业大学, 2011.
- [10] 鲁志成, 谷克仁, 张传许. 以提取生育酚为目的的油脂精炼工艺的优化[J]. 粮油加工与食品机械, 2003(8): 45-47.
- [11] TOMITA Y. Immunological role of vitamin A and its related substances in prevention of cancer[J]. Nutr Cancer, 1983, 5(3/4): 187-194.
- [12] CHAN P, TOMLINSON B, LEE C, et al. Effectiveness and safety of low-dose pravastatin and squalene, alone and in combination, in elderly patients with hypercholesterolemia[J]. J Clin Pharmacol, 1996, 36(5): 422-427.
- [13] OHKUMA T, OTAGIRI K, TANAKA S, et al. Intensification of host's immunity by squalene in sarcoma 180 bearing ICR mice[J]. J Pharmacobio-Dyn, 1983, 6(2): 148-151.
- [14] MASUDA A, AKIYAMA S, KUWANO M, et al. Potentiation of antifungal effect of amphotericin B by squalene, an intermediate for sterol biosynthesis[J]. J Antibiot, 1982, 35(2): 230-234.
- [15] AUGUET C A. A new source of squalane[J]. Drug Cosmet Ind, 1988, 82: 51-53.
- [16] BONDIOLI P, MARIANI C, LANZANI A, et al. Squalene recovery from olive oil deodorizer distillates[J]. J Am Oil Chem Soc, 1993, 70(8): 763-766.
- [17] SUN H, WIESENBERN D, RAYAS-DUARTE P, et al. Bench-scale processing of amaranth seed for oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1995, 72(12): 1551-1555.
- [18] SUN H, WIESENBERN D, TOSTENSON K, et al. Fractionation of squalene from amaranth seed oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1997, 74(4): 413-418.
- [19] 罗晓岚. 油脂在脱臭后反式脂肪酸的生成及维生素E的损失问题的探讨[J]. 中国油脂, 2000, 25(1): 26-29.