

贮藏条件对不同工艺生产的油茶籽油品质的影响

裘晓云¹, 陈 晖², 陈小龙¹, 王金生³, 魏 佳¹, 陈 琳¹, 孙 华¹, 沈国新^{1,*}

(1.浙江省农业科学院蚕桑研究所, 浙江 杭州 310021; 2.浙江农林大学农业与食品科学学院, 浙江 杭州 311300;
3.浙江常山油茶研究所, 浙江 常山 324200)

摘 要: 对不同工艺生产的油茶籽油, 在不同贮藏条件下长期贮藏后的酸值、过氧化值和VE含量进行测定。结果表明: 各种成品油的酸值和过氧化值随贮藏时间的延长而上升, 而VE的含量下降。全程低温工艺精炼的油茶籽油经过长期贮藏后, 其酸值和过氧化值的增加量与一级压榨油相当, 但明显低于高温精炼油。在高温、光照等不良贮藏条件下, 低温工艺精炼的油茶籽油的优势很明显, 品质劣变程度小。

关键词: 精炼温度; 贮藏条件; 品质; 油茶籽油

Effect of Storage Conditions on Quality of *Camellia oleifera* Seed Oil Produced from Different Refining Processes

QIU Xiao-yun¹, CHEN Hui², CHEN Xiao-long¹, WANG Jin-sheng³, WEI Jia¹, CHEN Lin¹, SUN Hua¹, SHEN Guo-xin^{1,*}

(1. Sericultural Research Institute, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China;

2. School of Agricultural and Food Science, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China;

3. Zhejiang Changshan Tea Oil Research Institute, Changshan 324200, China)

Abstract: The acid value, peroxide value and vitamin E content of *Camellia oleifera* seed oil produced from different refining processes under different storage conditions were continuously analyzed during the storage period. Results indicated that acid value and peroxide value of the oil increased constantly, while the content of vitamin E decreased during prolonged periods. The acid value and peroxide value of the oil refined from lower-temperature refining process showed roughly the same change patterns as the first-class pressed oil; however, both values were significantly lower than those of the oil refined from the classical refining process. More obvious advantages of the oil refined from lower-temperature refining process were observed when exposed to stress storage conditions such as high temperature, high light intensity during long-term storage.

Key words: refining temperature; storage conditions; quality; *Camellia oleifera* Abel seed oil

中图分类号: TS225.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 14-0198-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201414039

油茶籽油 (*Camellia oleifera* Abel seed oil) 由于其较高的含有单价不饱和脂肪酸、合理的脂肪酸组成比例和丰富的活性营养成分^[1-3], 被认为是与橄榄油相媲美的最优食用油之一^[4-5]。然而, 与橄榄油不同, 油茶籽初级榨取的毛油的商品性能差。其原因首先是油茶籽毛油中含有较多的非甘油酯物质, 表现了过深的颜色和浓重的气味。其次, 油茶籽毛油有较高的水分、磷脂和游离脂肪酸, 表现了高酸值和易氧化酸败的特点, 货架期严重缩短。所以, 油茶籽油的精炼脱酸、脱色、脱臭、脱蜡是一个必要的过程。由于油茶籽油中的多不饱和脂肪酸和多种营养活性物质对温度敏感, 加工工艺成为影响油茶籽油质量的重要环节^[6-7]。近几年来, 油茶籽油的精炼技术和

工艺得到了提高, 一种以适当降低各工序精炼温度为核心的油茶籽油营养物高效保全精炼技术被提出并在生产上应用^[8-9], 与传统的精炼加工工艺比, 该工艺的水化脱胶温度降低了40℃, 碱炼温度降低了40℃, 脱色温度降低了35℃, 脱臭温度降低了100℃。合理地降低精炼温度, 尤其是脱臭、脱色工序中的温度, 可以在有效地除去油茶籽毛油中的游离酸、过深的颜色和过浓的气味的同时, 能最大程度地保留油茶籽油中的多不饱和脂肪酸和活性营养成分, 使精炼油茶籽油符合高档食用油的^[10]。

真正意义上的高档食用油还需要经得起一个长期的贮藏过程, 油脂制品的氧化分解和酸败是贮藏期内面临的主要问题^[11]。生产上, 油茶籽油的制油方法主要包

收稿日期: 2013-10-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31170793); 浙江省自然科学基金重点项目 (Z12c130011);

浙江省公益性技术应用研究计划项目 (2012C22086); 浙江省农业科学院国际合作项目 (2011009)

作者简介: 裘晓云 (1966—), 女, 副研究员, 硕士, 研究方向为植物脂肪酸代谢。E-mail: jackshenshen@aliyun.com

*通信作者: 沈国新 (1965—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为油料植物育种和利用。E-mail: guoxin.shen@ttu.edu

括压榨法、浸提法和水酶法。不同方法获得的油茶籽油的贮藏稳定性^[12]、贮藏期的品质变化和质量安全性能^[13]差异很大,这种差异主要体现在成品油贮藏期间的酸败速度。酸败是不饱和脂肪酸被氧化,生成醛类或酮类化合物。油脂的酸值和过氧化值是评判油脂制品酸败程度的主要参数,酸值和过氧化值的变化直接受环境因素的影响,包括空气、光照、温度和贮藏时间等。通常情况下,油茶籽油经过长期的贮藏过程后,其酸值和过氧化值增加。环境因素、贮藏时间等因素对油茶籽油酸值和过氧化值的影响有较多的报道,但成品油的精炼方法、精炼程度以及与环境因素互作对油茶籽油酸值和过氧化值影响的报道很少。为较准确地评估以低温为核心的精炼油茶籽油在长期贮藏后的品质变化,本实验对不同温度工艺生产的精炼油茶籽油在不同贮藏环境和贮藏条件(温度、光、时间)下茶油样品的酸值和过氧化值进行测定,并对抗酸值和过氧化值增长的主要活性成分VE的含量作了测试和分析,以期为提高高保全油茶籽油在贮藏中的商品性能提供方法和依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

氢氧化钾、硫代硫酸钠、邻苯二甲酸氢钾、重铬酸钾、无水乙醚、95%乙醇、冰醋酸、氯仿、三氯甲烷、酚酞、正己烷、可溶性淀粉等均为分析纯;标准样品VE、福林试剂 美国Sigma公司。

UV757紫外-可见分光光度计 上海天普有限公司;索氏抽提仪 瑞士Büchi公司;R52A旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂;LDZX-75KBS压力蒸汽灭菌器 上海茸研仪器有限公司;7890A气相色谱仪 美国Agilent公司;W2695高效液相色谱仪 美国Waters公司。

1.2 方法

1.2.1 油茶籽油材料和处理

供试油茶籽油由浙江常山富而康油茶籽油有限公司加工或生产。压榨毛油的油茶籽采集自常山县何家乡。实验中,采用天然营养物高保全精炼技术方法生产的精炼油称为低温精炼油,各工序的温度参数为脱胶35℃、脱酸45℃、脱色85℃、脱臭120℃及脱蜡9℃。采用传统精炼工艺生产的精炼油称为“传统精炼油”。各工序的温度参数分别为脱胶75℃、脱酸85℃、脱色120℃、脱臭250℃及脱蜡4℃。精炼过程中,除温度不同外,其他一切条件如时间、压力、脱色剂、投料比例等均采用传统精炼方法进行。

实验收集的压榨毛油、低温精炼油、传统精炼油样品采回后立即分装在1 000 mL容量相同的透明塑料瓶

中,每瓶装800 mL。贮藏时间分别为0、6、12、18和24个月共5个梯度,常温避光贮藏;贮藏温度分别为22、30、37℃3个梯度,在温度培养箱中恒温避光贮藏,分别贮藏0、6、12、18和24个月。光照实验分光照和避光2个处理,在光照培养箱中进行。光照处理时光照强度为13 000 lx,昼夜分别时间为16、8 h。避光处理时塑料瓶用3层锡纸和一层黑布包裹,分别贮藏0、6、12、18、24个月,贮藏温度均为22℃。

1.2.2 指标测定

酸值:按GB/T 5530—2005《动植物油脂:酸值和酸度测定》中规定的酸值测定方法进行;过氧化值:按GB/T 5538—2005《动植物油脂:过氧化值测定》中规定的碘量滴定法测定;碘值:按GB/T 5532—2008《动植物油脂:碘值的测定》方法测定;皂化值:按GB/T 5534—2008《动植物油脂:皂化值的测定》方法测定;磷脂含量:按GB/T 5537—2008《粮油检验:磷脂含量的测定》方法测定;折光系数:按GB/T 5527—2010《动植物油脂:折光指数的测定》方法测定;水分和挥发物含量:按GB/T 5528—2008《动植物油脂:水分及挥发物含量测定》方法测定;透明度、色泽、气味、滋味:按GB/T 5525—2008《植物油脂:透明度、气味、滋味鉴定法》和GB/T 22460—2008《动植物油脂:罗维朋色泽的测定》方法进行;加热实验:按GB/T 5531—2008《粮油检验植物油脂加热试验》方法进行;丁基羟基茴香醚(butyl hydroxyanisole, BHA)和二丁基羟基甲苯(butylatedhydroxy toluene, BHT)的含量:按GB/T 5009.19—2008《食品中有机氯农药多组分残留量的测定》方法测定;定性实验:按GB/T 5539—2008《粮油检验:油脂定性试验》方法进行;其他指标参照茶油GB 11765—2003《油茶籽油》进行。每个样品进行3次重复测定。

VE含量:采用高效液相色谱法测定。测定时的色谱分析条件参照NY/T 1598—2008《食用植物油中维生素E组分和含量的测定:高效液相色谱法》进行,其他操作方法按照GB/T 5009.82—2003《食品中维生素A和维生素E的测定》进行。高效液相色谱分析条件为:色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相:甲醇,即时脱气;流速:0.9 mL/min;柱温:35℃;紫外检测波长:292 nm;进样量:20 μL;量程:0.02;进样量:20 μL^[14]。

各种测试值采用邓肯氏新复极差法对实验数据进行统计分析。数值均为3次重复的平均值,各种数值的月增长率计算公式为:

$$\text{月增长率}\% = \frac{(\text{增长后的数值} - \text{增长前的数值}) / \text{增长前的数值}}{\text{贮藏时间/月}} \times 100$$

2 结果与分析

2.1 不同工艺生产的成品油贮藏期间的酸值、过氧化值和VE含量的变化

酸值和过氧化值是考量贮藏油品种的2个重要指标,而控制酸值和过氧化值变化的物质是成品油中含有的抗氧化物质^[15]。

2.1.1 贮藏期间酸值的变化

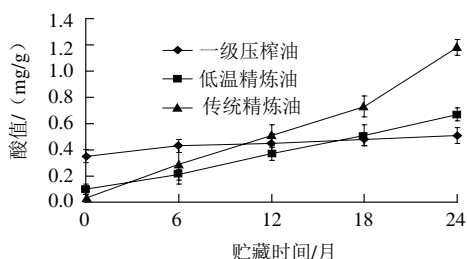


图1 不同工艺生产的成品油贮藏期间的酸值变化

Fig.1 Effect of refining processes on acid value of *Camellia oleifera* seed oil during storage period

由图1可以看出,一级压榨油出厂时的酸值(0.35 mg/g)要高于精炼油,而精炼油中,低温精炼油(0.10 mg/g)比精炼程度高的传统精炼油(0.03 mg/g)要高。3种成品油在贮藏过程中,酸值都有不同程度的增加。一级压榨油的增加幅度最小,贮藏24个月后的酸值为0.51 mg/g,酸值在最初6个月内上升最快,平均月增长率为3.8%,6个月后酸值上升的幅度明显下降,6~24个月内,平均月增长率仅1.03%。低温精炼油的酸值递增幅度居中,贮藏24个月后的酸值为0.67 mg/g。酸值同样在最初6个月内上升快,平均月增长率为18.3%,6个月后酸值上升的幅度明显下降,但仍高于精炼油的上升速度,6~24个月内,平均月增长率为12.2%。这2种成品油在贮藏24个月后,其酸值仍低于1.0 mg/g的国家一级压榨茶油质量指标。传统精炼油的酸值递增幅度最大,酸值在最初6个月内上升快,且远远高于低温精炼油的上升速度,平均月增长率达144.5%,6个月后酸值上升的幅度明显下降,但仍高于精炼油的上升速度,6~24个月内,平均月增长率为17.1%,24个月后酸值为1.18 mg/g,超过了国家一级压榨茶油质量指标。

2.1.2 贮藏期间过氧化值的变化

由图2可知,在贮藏过程中,3种供试油的过氧化值随着贮藏时间的延长而增加,其增长速率大大高于酸值的增加。一级压榨油的初始过氧化值最高,但增加幅度最小,增长速度较平稳。贮藏12个月后的过氧化值为7.4 mmol/kg,符合压榨成品油过氧化值7.5 mmol/kg的国家二级标准。贮藏24个月后的过氧化值为8.9 mmol/kg,平均月增长率为3.25%。低温精炼油的初始过氧化值低于一

级压榨油,贮藏期内增加幅度高于一级压榨油。贮藏12个月后的过氧化值低于压榨成品油过氧化值的国家二级标准。贮藏24个月后的过氧化值为11.9 mmol/kg,平均月增长率为22.3%。虽然传统精炼油的初始过氧化值最低,但贮藏期内的增加幅度却最大。贮藏6个月后的过氧化值达到了压榨成品油过氧化值国家二级标准的极值,贮藏12个月后即超过标准。贮藏24个月后的过氧化值达20.9 mmol/kg,24个月内平均月增长率达47.0%。

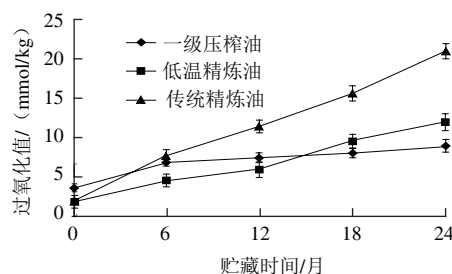


图2 不同工艺生产的成品油贮藏期间的过氧化值变化

Fig.2 Effect of refining processes on peroxide value of *Camellia oleifera* seed oil during storage period

2.1.3 贮藏期间VE含量的变化

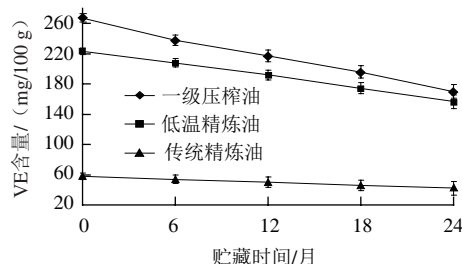


图3 不同工艺生产的成品油贮藏期间的VE含量变化

Fig.3 Effect of refining processes on vitamin E content of *Camellia oleifera* seed oil during storage period

VE是一种很强的抗氧化剂,油茶籽油中含量较高^[16-17],但加工中损失也严重^[18]。压榨方法能够很好地保留油茶籽油的天然抗氧化物质,供试一级压榨油VE的含量为267 mg/100 g,贮藏过程中VE有一定程度地分解,12个月后的含量为217 mg/100 g,24个月后的含量为170 mg/100 g,贮藏中的保留率为63.7%,见图3。植物油脂的精炼工艺是一个高温处理的过程,精炼加工中天然抗氧化物质分解明显,精炼程度越高,精炼油抗氧化物质的保留率越低。本研究中低温精炼油VE的原始含量为223 mg/100 g,而传统精炼油的原始含量仅为58 mg/100 g。经过24个月贮藏后,低温精炼油VE的含量为158 mg/100 g,为一级压榨油同一时间的92.4%,贮藏中的保留率为70.4%。而传统精炼经过24个月贮藏后,VE的含量为42 mg/100 g,贮藏中的保留率为72.4%。虽然传统精炼油在贮藏过程中VE的保留率是最高的,但由

于其原始含量非常低,贮藏24个月后基本失去了抗氧化能力。这可能是传统精炼油贮藏过程中酸值和过氧化值迅速上升的主要原因。

2.2 贮藏过程中温度对不同工艺成品油的酸值、过氧化值和VE含量的影响

2.2.1 贮藏温度对酸值的影响

表1 贮藏温度对不同工艺生产的成品油酸值的影响
Table 1 Effect of storage temperature on acid value of *Camellia oleifera* seed oil during storage period

生产工艺	贮藏温度/℃	贮藏时间/月				
		0	6	12	18	24
一级压榨油	22		0.45 ^{Ab}	0.46 ^{Ab}	0.49 ^{Ab}	0.52 ^{Bb}
	30	0.35 ^{Aa}	0.49 ^{Bb}	0.53 ^{Bb}	0.59 ^{Bb}	0.69 ^{Bc}
	37		0.51 ^{Bb}	0.56 ^{Bb}	0.77 ^{Cc}	0.98 ^{Cd}
低温精炼油	22		0.32 ^{Bb}	0.41 ^{Bc}	0.45 ^{Bc}	0.57 ^{Bc}
	30	0.1 ^{Aa}	0.38 ^{Bb}	0.47 ^{Bc}	0.60 ^{Bc}	0.71 ^{Bc}
	37		0.41 ^{Bb}	0.50 ^{Bc}	0.76 ^{Bc}	0.92 ^{Cd}
传统精炼油	22		0.35 ^{Bb}	0.44 ^{Bb}	0.51 ^{Bb}	0.61 ^{Cc}
	30	0.03 ^{Aa}	0.41 ^{Bb}	0.52 ^{Bc}	0.69 ^{Bc}	0.81 ^{Cd}
	37		0.46 ^{Bb}	0.65 ^{Cc}	0.81 ^{Dd}	1.11 ^{Ee}

注: 肩标不同大写字母表示差异极显著 ($P < 0.01$), 不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

由表1可以看出,不同精炼油在贮藏过程中,酸值变化不同程度地受贮藏温度的影响。3种供试成品油,头6个月贮藏期内酸值的增加速度最大,达到显著或极显著水平;贮藏6个月后,低温精炼油和一级压榨油的酸值增加速度显著低于传统精炼油。3种供试温度,一级压榨油与低温精炼油酸值的增加速度相近,而低温精炼油酸值的增加幅度小于对应的传统精炼油。贮藏温度为22℃时,一级压榨油低温精炼油24个月后的酸值为0.52 mg/g,平均月增长率为19.6%。而传统精炼油24个月后的酸值为0.61 mg/g,平均月增长率为80.5%。贮藏温度为30℃时,低温精炼油24个月后的酸值为0.71 mg/g,平均月增长率为25.4%;而传统精炼油24个月后的酸值为0.81 mg/g,平均月增长率为108.3%。贮藏温度为37℃时,低温精炼油24个月后的酸值为0.92 mg/g,平均月增长率为34.2%;而传统精炼油24个月后的酸值为1.11 mg/g,平均月增长率为150.0%。除了传统精炼油37℃条件下贮藏24个月外,其他贮藏油在24个月贮藏期内的酸值,均符合国家一级压榨茶油质量指标。

2.2.2 贮藏温度对过氧化值的影响

由表2可以看出,精炼温度对油茶籽油在贮藏过程中的抗温度影响的能力非常大。3种供试成品油,前6个月贮藏期内过氧化值的增加速度最大,均达到显著或极显著水平;贮藏6个月后,低温精炼油和一级压榨油的过氧化值增加速度明显低于传统精炼油。3种供试温度,低温

精炼油过氧化值的增加幅度均小于对应的传统精炼油。贮藏温度为22℃时,低温精炼油12个月后的过氧化值为5.3 mmol/kg(符合国家一级压榨油标准),平均月增长率为14.9%。24个月后为10.9 mmol/kg,平均月增长率为18.4%。而传统精炼油6个月后的过氧化值为7.2 mmol/kg(符合国家二级压榨油标准),12个月后的过氧化值为9.8 mmol/kg(超过合国家二级压榨油标准),平均月增长率为39.7%,24个月后为16.6 mmol/kg,平均月增长率为36.5%。

表2 贮藏温度对不同工艺生产的成品油过氧化值的影响
Table 2 Effect of temperature on peroxide value of *Camellia oleifera* seed oil during storage period

生产工艺	贮藏温度/℃	贮藏时间/月				
		0	6	12	18	24
一级压榨油	22		5.1 ^{Bb}	7.2 ^{Bb}	8.9 ^{Bc}	10.2 ^{Cd}
	30	3.5 ^{Aa}	6.0 ^{Bb}	8.1 ^{Bb}	9.8 ^{Cc}	12.8 ^{Cd}
	37		6.5 ^{Bb}	8.6 ^{Bc}	13.3 ^{Cd}	17.2 ^{De}
低温精炼油	22		4.2 ^{Bb}	5.3 ^{Bb}	8.6 ^{Bc}	10.9 ^{Cd}
	30	1.9 ^{Aa}	4.9 ^{Bb}	6.1 ^{Bb}	9.6 ^{Cc}	13.8 ^{Dd}
	37		5.6 ^{Bb}	7.5 ^{Bb}	12.8 ^{Cc}	17.9 ^{Dd}
传统精炼油	22		7.2 ^{Bb}	9.8 ^{Bc}	14.8 ^{Cd}	16.6 ^{De}
	30	1.7 ^{Aa}	7.8 ^{Bb}	10.6 ^{Bc}	15.8 ^{Cd}	17.9 ^{De}
	37		11.5 ^{Bb}	16.8 ^{Cc}	20.5 ^{Dd}	29.5 ^{Ee}

贮藏温度为30℃时,低温精炼油12个月后的过氧化值为6.1 mmol/kg(符合国家一级压榨油标准),平均月增长率为14.9%。24个月后为13.8 mmol/kg,平均月增长率为18.4%。而传统精炼油6个月后的过氧化值为7.8 mmol/kg(超过国家二级压榨油标准),24个月后为17.9 mmol/kg,平均月增长率为36.5%。

贮藏温度为37℃时,低温精炼油12个月后的过氧化值为7.5 mmol/kg(符合国家二级压榨油标准),平均月增长率为24.6%。24个月后为17.9 mmol/kg,平均月增长率为35.1%。而传统精炼油6个月后的过氧化值为11.5 mmol/kg(超过合国家二级压榨油标准),24个月后为29.5 mmol/kg,平均月增长率达60.1%。

2.2.3 贮藏温度对VE含量的影响

由表3可看出,3种供试成品油,前6个月贮藏期内VE的含量均没有显著差异;贮藏12个月时,只有37℃贮藏条件下显著低于贮藏前的含量。说明VE主要在加工过程中损失,在30℃以下时还是较为稳定的。22℃时,一级压榨油24个月后VE的保留率为67.8%,低温精炼油24个月后VE的保留率为72.2%,传统精炼油24个月后保留率为70.6%。

贮藏温度为30℃时,一级压榨油24个月后VE的保留率为59.9%,低温精炼油24个月后VE的保留率为62.3%,传统精炼油12个月后的VE含量为43 mg/100 g,24个月后为0。

表3 贮藏温度对不同工艺生产的成品油VE含量的影响
Table 3 Effect of temperature on vitamin E content of *Camellia oleifera* seed oil during storage period

生产工艺	贮藏温度/℃	贮藏时间/月				
		0	6	12	18	24
一级压榨油	22		242 ^{Aa}	221 ^{Aa}	201 ^{Ab}	181 ^{Ab}
	30	267 ^{Aa}	234 ^{Aa}	210 ^{Aa}	186 ^{Ab}	160 ^{Ab}
	37		238 ^{Aa}	202 ^{Ab}	162 ^{Ab}	125 ^{Bc}
低温精炼油	22		209 ^{Aa}	195 ^{Aa}	176 ^{Ab}	161 ^{Ab}
	30	223 ^{Aa}	201 ^{Aa}	182 ^{Aa}	161 ^{Ab}	139 ^{Ab}
	37		198 ^{Aa}	172 ^{Ab}	140 ^{Ab}	115 ^{Bc}
传统精炼油	22		53 ^{Aa}	49 ^{Aa}	45 ^{Aa}	41 ^{Ab}
	30	58 ^{Aa}	50 ^{Aa}	43 ^{Aa}	30 ^{Bb}	0
	37		42 ^{Aa}	27 ^{Bb}	0	0

贮藏温度为37℃时，一级压榨油24个月后的VE的保留率为46.8%，低温精炼油24个月后的VE的保留率为51.5%，传统精炼油12个月后的VE含量为27 mg/100 g，18个月后为0。

从同一贮藏温度的不同成品油在贮藏一定时间后VE的保留率看，低温精炼油的VE保留率要高于一级压榨油，这可能与精炼油中含有较低的水分和较少的杂质等因素有关。无论哪种油，贮藏温度升高，VE的分解速度加快。一级压榨油和低温精炼油37℃贮藏24个月，VE的含量均只有贮藏前的50%左右，而传统精炼油由于原始含量低，贮藏18个月后，贮藏油中已经不存在这种活性物质了，也就失去了抗氧化的能力。这可能是贮藏过程中，传统精炼油的过氧化值上升速度大大超过低温精炼油的主要原因。

2.3 贮藏过程中光照对不同工艺成品油的酸值、过氧化值和VE含量的影响

日光中的紫外光，具有较高的能量，有利于氧的活化，能促使油脂氧化酸败变质。油脂暴露于日光中时，在紫外光的照射下，常能形成少量臭氧。当油脂中不饱和脂肪酸与臭氧作用时，在其双键处能形成臭氧化物。臭氧化物在水分影响下，会进一步分解成醛、酮类物质而使油脂产生哈喇味，失去食用价值。与此同时，在日光照射下，油脂中所含的VE受到破坏，抗氧化的功能减弱，因而也会加快油脂氧化酸败的速率。加之在光照条件下，光照引起光氧化反应，促使油脂分解而氧化酸败，从而使得光照条件下的精炼油的酸值比避光条件下的酸值高，油茶籽油品质变差。

2.3.1 光照对酸值的影响

由表4可以看出，不同的成品油的酸值在贮藏过程中受光照的影响，随贮藏时间的延长表现了上升的趋势。贮藏18个月内，避光与否对一级压榨油的酸值变化影响不大；而低温精炼油和传统精炼油由于贮藏前的酸值基数小，贮藏6个月后，酸值极显著高于贮藏前，18个月

内，避光与否贮藏对低温精炼油的酸值影响不大，而光照时传统精炼油的酸值12个月后极显著增加。一级压榨油避光贮藏24个月后的酸值为0.51 mg/g，平均月增长率为1.9%。而不避光贮藏24个月后的酸值为0.67mg/g，平均月增长率为3.8%。低温精炼油避光贮藏24个月后的酸值为0.57 mg/g，平均月增长率为2.6%。而不避光贮藏24个月后的酸值为0.72 mg/g，平均月增长率为4.4%。传统精炼油避光贮藏24个月后的酸值为0.61 mg/g，平均月增长率为80.4%。而不避光贮藏24个月后的酸值为1.01 mg/g，平均月增长率为136.1%。

表4 光照对不同工艺生产的成品油酸值的影响
Table 4 Effect of light on acid value of *Camellia oleifera* seed oil during storage period

生产工艺	处理	贮藏时间/月				
		0	6	12	18	24
一级压榨油	避光		0.43 ^{Ab}	0.45 ^{Ab}	0.48 ^{Ab}	0.51 ^{Bb}
	光照	0.35 ^{Aa}	0.45 ^{Ab}	0.49 ^{Ab}	0.55 ^{Ab}	0.67 ^{Bc}
低温精炼油	避光		0.32 ^{Bb}	0.41 ^{Bc}	0.45 ^{Bc}	0.57 ^{Bc}
	光照	0.1 ^{Aa}	0.34 ^{Bb}	0.46 ^{Bb}	0.52 ^{Bb}	0.72 ^{Cc}
传统精炼油	避光		0.35 ^{Bb}	0.44 ^{Bb}	0.51 ^{Bb}	0.61 ^{Cc}
	光照	0.03 ^{Aa}	0.38 ^{Bb}	0.52 ^{Cc}	0.66 ^{Cd}	1.01 ^{De}

除了传统精炼油不避光贮藏24个月外，其他贮藏油在24个月贮藏期内的酸值，均符合国家一级压榨茶油质量指标。3种供试油中，一级压榨油和低温精炼油对光照的抵御能力相仿，而传统精炼油的抵御能力要弱的多。

2.3.2 光照对过氧化值的影响

表5 光照对不同工艺生产的成品油过氧化值的影响
Table 5 Effect of light on peroxide value of *Camellia oleifera* seed oil during storage period

		mmol/kg				
生产工艺	处理	贮藏时间/月				
		0	6	12	18	24
一级压榨油	避光		5.6 ^{Bb}	7.3 ^{Bb}	8.3 ^{Bc}	9.5 ^{Cd}
	光照	3.5 ^{Aa}	6.1 ^{Bb}	7.5 ^{Bc}	9.8 ^{Cd}	11.8 ^{De}
低温精炼油	避光		4.2 ^{Bb}	5.3 ^{Bb}	8.6 ^{Bc}	10.3 ^{Cd}
	光照	1.9 ^{Aa}	5.2 ^{Bb}	6.4 ^{Bc}	10.4 ^{Cd}	12.5 ^{Cd}
传统精炼油	避光		7.2 ^{Bb}	9.8 ^{Bc}	14.8 ^{Cd}	16.6 ^{De}
	光照	1.7 ^{Aa}	9.1 ^{Bb}	11.4 ^{Bc}	16.8 ^{Cd}	18.8 ^{Df}

由表5可看出，3种供试油茶籽油的过氧化值在贮藏工程中受光照的影响，贮藏时间越长，上升幅度越大。3种供试成品油，贮藏6个月内的过氧化值变化情况相同，均显著高于贮藏前的过氧化值；贮藏12个月后避光贮藏的优势明显，光照处理的过氧化值均显著高于贮藏6个月的过氧化值。一级压榨油避光贮藏24个月后的过氧化值为9.5 mmol/kg，平均月增长率为7.1%。而不避光贮藏24个月后的过氧化值为11.8 mmol/kg，平均月增长

率为9.8%。低温精炼油避光贮藏24个月后的过氧化值为10.3 mmol/kg, 平均月增长率为18.4%。而不避光过氧化值24个月后的过氧化值为12.5 mmol/kg, 平均月增长率为23.3%。传统精炼油避光过氧化值24个月后的过氧化值为16.6 mmol/kg, 平均月增长率为36.5%。而不避光过氧化值24个月后的过氧化值为18.8 mmol/kg, 平均月增长率为41.9%。

分析表明, 光照对一级压榨油与低温精炼油的危害程度相仿, 即使在光照处理下, 贮藏12个月后, 过氧化值均能符合国家二级压榨茶油7.5 mmol/kg的质量指标。而传统精炼油避光贮藏超过6个月, 即超过合国家二级压榨茶油的质量指标。说明适度精炼的低温精炼油对光照逆境的抵御能力最强。分析其原因是因为过度精炼的传统精炼油在精炼过程中, 几乎所有的抗氧化物质如VE、酚酸和甾醇等已分解损失, 导致对光照引起光氧化反应的抵御能力减弱。

2.3.3 光照对VE含量的影响

表6 光照对不同工艺生产的成品油VE含量影响
Table 6 Effect of light on vitamin E content of *Camellia oleifera* seed oil during storage period

生产工艺	处理	贮藏时间/月				
		0	6	12	18	24
一级压榨油	避光	267 ^{Aa}	242 ^{Aa}	221 ^{Aa}	201 ^{Ab}	181 ^{Ab}
	光照		233 ^{Aa}	201 ^{Ab}	174 ^{Bc}	135 ^{Bc}
低温精炼油	避光	223 ^{Aa}	209 ^{Aa}	195 ^{Aa}	176 ^{Ab}	161 ^{Ab}
	光照		198 ^{Aa}	165 ^{Ab}	142 ^{Bc}	119 ^{Bc}
传统精炼油	避光	58 ^{Aa}	53 ^{Aa}	49 ^{Aa}	46 ^{Aa}	43 ^{Ab}
	光照		45 ^{Ab}	42 ^{Bc}	38 ^{Bd}	35 ^{Cc}

由表6可看出, 光照处理促使油茶籽油中的VE分解。贮藏12个月时, 3种成品油避光处理的VE含量与贮藏前均没有显著差异, 而光照处理的VE含量均显著低于贮藏前, 其中传统精炼油降低的幅度最大, 到达极显著水平。贮藏中避光处理时, 一级压榨油24个月后的含量为181 mg/100 g, 贮藏中的保留率为67.8%。光照处理时, 24个月后的含量为135 mg/100 g, 贮藏中的保留率为50.6%。避光处理时低温精炼油24个月后的含量为161 mg/100 g, 贮藏中的保留率为72.2%。光照处理时, 24个月后的含量为119 mg/100 g, 贮藏中的保留率为53.4%。传统精炼油避光处理时24个月后的含量为43 mg/100 g, 贮藏中的保留率为74.1%。光照处理时, 24个月后的含量为35 mg/100 g, 贮藏中的保留率为60.3%。

从成品油贮藏中受光照处理后VE的保留率看, 精炼油的VE保留率要高于一级压榨油, 精炼程度高的传统精炼油的VE保留率最高。无论哪种油, 避光贮藏均有利于保护VE的稳定。

2.4 不同工艺生产的成品油长期贮藏后的质量指标

表7 不同精炼工艺工厂化生产山茶油贮藏18个月后的质量指标
Table 7 Quality profiles of *Camellia oleifera* seed oil produced from different refining processes after 18-month storage

检测指标	一级压榨油	低温精炼油	传统精炼油	标准
酸值/(mg KOH/g)	0.51	0.55	1.21	<1.00
过氧化值/(mmol/kg)	7.5	7.2	12.9	<6.00
色泽(罗维明比色槽25.4 mm)	黄19.1, 红1.1	黄10.5, 红0.5	黄7.1, 红0.4	黄≤35, 红≤2.0
透明度	稍混浊, 透明	澄清、透明	澄清、透明	澄清、透明
溶剂残留	没有检测到	没有检测到	没有检测到	不得检测
碘值/(g/100 g)	88.1	85.8	84.5	83~89
磷脂含量/%	0.32	0.021	0.018	<0.02
水分和挥发物含量/%	0.23	0.16	0.13	<0.20
不溶性杂质含量/%	0.04	0.02	0.03	<0.05
加热实验(280℃)	无析出物, 黄色值不变, 红色增加0.3	无析出物, 黄色值不变, 红色增加0.2	无析出物, 黄色值不变, 红色增加0.1	无析出物, 罗维明比色黄色不变, 红色增加≤0.4
抗氧化剂含量	BHA/(mg/kg) BHT/(mg/kg)	0.11 0.07	0.13 0.12	0.42 0.34
气味、滋味	有油茶固有的 气味、滋味	有油茶固有的 气味、滋味	无气味, 无异味	有油茶固有的 气味、滋味
VE含量/(mg/100 g)	206 ^{Aa}	191 ^{Aa}	51 ^{Bb}	

不同工艺生产的油茶籽油的质量不同, 其保质期也不同^[19-20]。本研究对一级压榨油、低温精炼油、传统精炼油在22℃恒温、避光条件下贮藏18个月的油样的基本理化性状进行测试(表7)。结果表明, 从国家对油茶籽油国家食品卫生检验强制必检项目(或选择性强制执行)加热实验、溶剂残留量、透明度、气味和滋味、酸值和过氧化值等指标看, 成品油贮藏18个月后, 一级压榨油和低温精炼油的各项指标均符合国家一级压榨油标准, 部分指标符合一级压榨油标准, 而传统精炼油的过氧化值超过了国家二级压榨油标准。从其他理化指标看, 一级压榨油的磷脂、水分和挥发物含量超过了国家标准, 传统精炼油的抗氧化剂含量超过了国家标准, 而低温精炼油的各项指标都符合国家标准。在非国家标准强制要求的指标中, 一级压榨油VE含量最高, 低温精炼油的含量次之, 但与一级压榨油没有显著差异, 传统精炼油的含量最低, 极显著低于一级压榨油和低温精炼油的含量。传统精炼油的VE由于精炼过度而大量损失, 贮藏一定时间后, 基本失去了抗氧化能力, 使贮藏后抗氧化剂含量上升, 一些质量指标不符合国家标准。而低温精炼油由于在除去油茶籽油不良成分的同时, 保留了大量的活性成分, 使成品油的货架期得到延长。

3 结论

目前, 我国对食用油品质的强制检测主要集中在产品上市之前, 然而, 由工厂生产的成品油进入市场成为商品, 还有一个贮藏和货架销售的过程。油脂在贮藏期间会发生各种化学反应, 甚至变质, 直接影响了油脂的

商品性能。这些化学反应的种类和反应速度受油脂的化学成分、化学性质, 杂质和水分含量的影响。不同生产工艺生产的成品油所含的这些成分差异很大, 直接影响了贮藏和货架期。全程低温精炼工艺是针对油茶籽油传统精炼工艺温度过高, 导致油茶籽油天然营养成分和活性成分过多流失, 使油茶籽原料经过加工后无法得到高档商品的实际问题而提出的一种新的加工工艺。这种新工艺的核心是全方位降低精炼各环节的温度, 达到了既有效保全油茶籽油天然有益的营养物质, 又能有效地去除杂质和过重的气味的目的。本实验进一步研究了低温精炼油在贮藏期间的品质变化, 表明低温精炼油的货架期保质明显优于传统精炼油, 部分指标优于一级压榨油。

影响油茶籽油货架期保质的因素很多, 首先是成品油本身的质量, 这种质量与成品油的加工工艺有关。有报道^[21-23]认为压榨油的货架期保质优于浸出油, 而不同等级的浸出油之间差异很大, 精炼程度越高, 货架期保质越差。其次是贮藏条件与货架期保质密切相关^[24-25]。在诸多条件中, 贮藏容器材质最重要, 随后依次为温度和光线, 氮气保护^[12]。本研究在明确低温精炼工艺能提高保质货架期的基础上, 提出了低温精炼油的最佳贮藏方法。重要的是阐明了决定货架期保质的营养机制, 这就是与成品油中抗氧化物质的含量直接相关。

参考文献:

- [1] MA Jinlin, YE Hang, RUI Yukui. Fatty acid composition of *Camellia oleifera* oil[J]. Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2011, 6: 9-12.
- [2] LI Changmo, YAO Yunping, ZHAO Guozhong, et al. Comparison and analysis of fatty acids, sterols, and tocopherols in eight vegetable oils[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(23): 12493-12498.
- [3] SAHARI M A, ATAI D, HAMED M. Characteristics of tea seed oil in comparison with sunflower and olive oils and its effect as a natural antioxidant[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2004, 81(6): 585-588.
- [4] 龙正海, 王道平. 油茶籽油与橄榄油化学成分研究[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(2): 121-123.
- [5] 汤富彬, 沈丹玉, 刘毅华, 等. 油茶籽油和橄榄油中主要化学成分分析[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(7): 108-111.
- [6] 张智敏, 吴苏喜, 刘瑞兴. 制油工艺对油茶籽油营养品质的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(11): 268-272.
- [7] 况小玲, 徐俐, 张红梅. 不同加工工艺对油茶籽油风味物质的影响[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(6): 89-93.
- [8] 蒋志林, 孙华, 楼洪兴, 等. 营养物质含量高的山茶油精炼方法: 中国, ZL 2009 1 0307817.2[P]. 2010-10-20.
- [9] 魏佳, 孙华, 陈小龙, 等. 全程低温精制工艺对油茶籽油主要活性成分的影响[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(10): 31-36.
- [10] 魏佳, 陈小龙, 孙华, 等. 油用山茶属植物育种与利用研究进展[J]. 浙江农业学报, 2012(3): 533-540.
- [11] 丁明, 费学谦. 茶油储藏条件对酸价和过氧化值的影响[J]. 江西农业大学学报, 2011, 33(6): 1112-1116.
- [12] 王亚萍, 姚小华, 丛玲美, 等. 不同条件对油茶籽油储藏稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2011, 36(12): 50-53.
- [13] 王亚萍, 费学谦, 陈焱, 等. 制油工艺对油茶籽油质量安全的影响分析[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(9): 60-63.
- [14] 沈建福, 陈中海, 肖仁显, 等. 不同加工方式对浙江红花油茶茶油品质的影响[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(6): 56-60.
- [15] HUI Y H. 贝雷: 油脂化学与工艺学: 第一册[M]. 4版. 秦洪万, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 1989: 286-288.
- [16] MATTHAUS B, VOSMANN K, PHAM L Q. FA and tocopherol composition of vietnamese oilseeds[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2003, 80(10): 1013-1020.
- [17] FRANKE S, FROHLICH K, WERNE S, et al. Analysis of carotenoids and vitamin E in selected oilseeds, press cakes and oils[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010, 112: 1122-1129.
- [18] 陈焱, 方学智, 费学谦. 油茶籽油脱臭馏出物维生素E的分子蒸馏工艺研究[J]. 江西农业大学学报, 2012, 34(1): 175-178.
- [19] 方学智, 姚小华, 王开良, 等. 不同制油方法对油茶籽油品质的影响[J]. 中国油脂, 2009, 34(1): 23-25.
- [20] 聂明, 杨水平, 姚小华, 等. 不同加工方式对油茶籽油理化性质及营养成分的影响[J]. 林业科学研究, 2010, 23(2): 165-169.
- [21] 丛玲美, 姚小华, 费学谦, 等. 长期贮藏对茶油酸值和过氧化值的影响[J]. 林业科学研究, 2007, 20(2): 246-250.
- [22] 彭思敏, 吴卫国, 黄天柱. 基于脂肪酸含量变化的茶油掺假判别[J]. 粮食科技与经济, 2013, 38(2): 30-39.
- [23] 朱勇, 王湘莹, 马锦林, 等. 不同物种油茶籽仁含油率及其茶油的脂肪酸组成[J]. 经济林研究, 2013, 6(2): 134-137.
- [24] 周江道, 黄必奎. 茶油成分提取工艺及质量研究进展[J]. 右江民族医学院学报, 2013(3): 388-389.
- [25] 农慧亮, 蓝晓步, 诸葛明丽, 等. 气相色谱法测定茶油中油酸的含量[J]. 粮食科技与经济, 2013, 38(5): 24-26.