

茶油储藏条件对酸价和过氧化值的影响

丁明, 费学谦

(中国林业科学研究院 亚热带林业研究所, 浙江 富阳 311400)

摘要: 研究温度、光线、容器材质、氮气保护等因子对茶油毛油和精炼油贮藏效果的影响。试验结果表明压榨毛油与精炼茶油的酸价和过氧化值随储藏时间的延长而逐渐增长。对茶油储藏酸价的影响因素中容器材质效果最为显著, 随后依次为温度和光线, 氮气保护的影响最小。而对于茶油储藏过氧化值的变化, 影响最大的是容器材质, 其它依次是光线、温度和氮气保护。

关键词: 茶油; 储藏; 酸价; 过氧化值

中图分类号: TS225.1+6 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2011)06-1112-05

Effect of Storage Conditions on Acid Value and Peroxide Value of *Camellia oleifera* Seed Oil

DING Ming, FEI Xue-qian

(The Research Institute of Subtropical Forestry, CAF, Fuyang 311400, China)

Abstract: The acid value and peroxide value of bottled camellia seed oil under different conditions were continuously tracked during the storage period. Test results showed that the acid value and peroxide value of the oil increased continuously with the extension of storage time. To the acid value, the container material was the most significant factor in storage conditions, followed by temperature and light; and the effect of nitrogen protection on acid value was the minimum. And to the influence on peroxide value of the bottled *Camellia oleifera* seed oil, container material was the most significant factor, followed by light, temperature and nitrogen protection.

Key words: *Camellia oleifera* seed oil; acid value; peroxide value

茶油是从山茶科油茶树(*Camellia oleifera* Abel)种子中获得的,又名茶籽油、山茶油,是我国特有的木本油脂,主要分布于湖南、江西、广西、广东、福建、浙江等南方省区。茶油中不饱和脂肪酸高达90%,其中油酸74%~87%,亚油酸7.4%~13%,不皂化物1%以下,茶油的脂肪酸组成与世界上公认最好的木本食用植物油——橄榄油极为相似。因此,茶油被誉为“东方的橄榄油”。因此,茶油是一种值得推荐的对人体健康有益的保健型营养油,适合于长期食用。

然而正因为茶油里富含不饱和脂肪酸、维生素等易氧化的成分,常使茶油难于保存,容易发生变质^[1]。在储藏过程中油脂会发生水解和氧化作用产生醛酮类物质,再进一步氧化低分子脂肪酸的过程即为酸败^[2]。目前大豆油^[3-4]、棕榈油^[5]、花生油^[6]、葵花籽油^[7]等植物性油的储藏条件及其在储藏期间的酸价过氧化值的研究已有很多报道,但对茶油储藏的研究仍为少见。本文通过在不同条件储藏茶油,研究了影响及促进油脂酸败的因素如空气、光照、温度等,以期找到较为适宜的茶油储藏方法。

收稿日期:2011-06-02 修回日期:2011-10-17

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划项目(2009BADB1B09)

作者简介:丁明(1979-),男,助理研究员,主要从事林产品质量安全研究, E-mail: dm2616@163.com。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用茶油为精炼油和压榨毛油。

1.2 试验方法

取压榨毛油、精炼茶油,分别分装于500 mL无色玻璃瓶和塑料瓶中,按室温储藏、冷藏(-4℃左右)、冲氮气保护储藏和避光储藏条件下分别进行储藏试验。每隔3个月测定油脂的酸价、过氧化值。酸价的测定按国家标准GB/T 5530动植物油脂酸价和酸度测定要求进行^[8];过氧化值的测定按国家标准GB/T 5538油脂过氧化值测定要求进行^[9]。

1.3 数据处理和分析

酸价和过氧化值均重复测定2次,采用SPSS 12.0统计分析软件进行数据整理与分析;用Paired-Samples T Test方法进行显著差异性分析,差异显著($P < 0.05$)。

1.4 试验仪器与试剂

标定KOH所需的邻苯二甲酸和标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 所需的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为基准物质;乙醚、乙醇、三氯甲烷、冰醋酸等试剂均为分析纯;其中饱和KI溶液需现配现用,不可存在游离碘和碘酸盐,实验用水为去除 CO_2 的蒸馏水,酚酞、淀粉指示剂需现配现用。碱式滴定管,AB104-S型万分之一分析天平。

2 结果与讨论

油脂在储藏过程中遇到的最主要的问题是酸败,酸败的实质就是油脂中不饱和脂肪酸与氧气作用,形成过氧化物或环氧化物中间产物,再进一步氧化成低分子的醛类或酮类化合物,再氧化成低分子脂肪酸的过程。酸败的一个最重要指标就是酸价,酸价的变化受环境影响较大^[10]。油脂酸败另一个重要指标是过氧化值的升高,主要是因油脂在与空气中氧发生氧化作用,这种氧化反应一旦开始,就一直进行到氧气耗尽或自由基与自由基结合产生稳定的化合物为止^[11]。影响和促进酸败的因素主要有空气、光照和温度等。

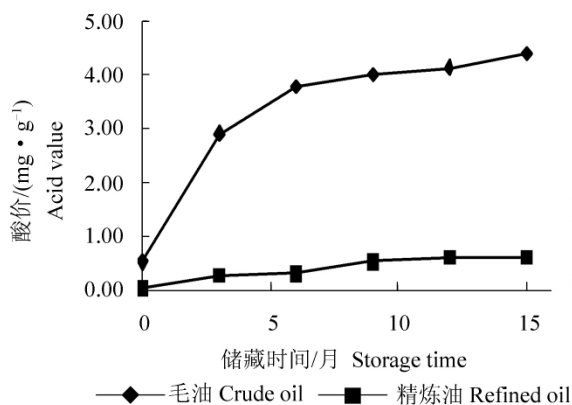


图1 毛油和精炼油储藏期间酸价的变化

Fig. 1 The influence of different processing intensity on the acid value change of *Camellia oleifera* seed oil storage period

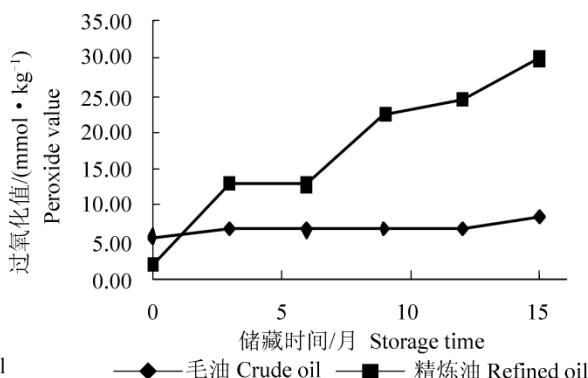


图2 毛油和精炼油储藏期间过氧化值的变化影响

Fig. 2 The influence of different processing intensity on the peroxide value change of *Camellia oleifera* seed oil storage period

2.1 压榨毛油和精炼油在储藏期间酸价和过氧化值变化的趋势

油茶籽在经过初级榨取获得毛油,其中含有较多的水分、磷脂和游离脂肪酸等物质,因此毛油的酸价较高而且极易导致油脂氧化酸败,因此在毛油的储藏期间其酸价迅速增加。随着脱水、脱臭等精炼加工过程,其中多数的水、磷脂和游离脂肪酸等物质被除去^[12],其酸价明显降低。如图1所示,毛油的酸价在0.52 mg/g远大于精炼油的0.03 mg/g,15个月的储藏试验结果表明,在储藏过程压榨毛油和精炼茶油的酸价在总体上都呈不断上升的趋势,其中最初3个月上升最快,而且毛油在前3个月内增长达整个储藏实验的62.83%,远高于精炼油的42.57%,6个月后酸价的变化趋于平缓。这可能是由于压榨毛油含水量0.2%,而精炼茶油含水量仅为0.05%,由于含水量差异导致压榨毛油前期酸价增长快于精

炼油原因之一。常温条件下保存的毛油在 15 个月后酸值从原来的 0.52 mg/g 上升到 4.0 mg/g 以上,超过了油茶籽原油国家标准规定的指标,平均月增长率为 25.44%。而精炼茶油虽然总体表现增幅较为缓慢,但 3 个月后酸价指标就超过了 0.2 mg/g 浸出成品油国家一级标准指标,6 个月后超过了 0.3 mg/g 的二级标准指标,在 15 个月后酸价上升了 13~18 倍,即从最初的 0.03 mg/g 上升到 0.5 mg/g 以上,超过一级标准 5~6 倍,月平均增长率为 3.38%。由此可见,精炼与否对茶油酸价变化有较大影响。

茶油含有多种天然抗氧化剂,具有不同程度的抗氧化作用或增效作用^[13]。压榨法或浸提法制得的毛油富含多种磷脂、维生素 E 和谷甾醇等抗氧化物质,随着碱炼和脱臭等精炼加工工艺深入使制得的精炼茶油本身富含的天然抗氧化剂逐步减少,其抗氧化能力也随之降低。如图 2 所示,毛油的过氧化值在 5.90 mmol/kg 远大于精炼油的 1.90 mmol/kg。常温条件下保存 15 个月的储藏试验结果表明,茶籽油在储藏过程所有处理的过氧化值在总体上也呈不断上升的趋势,压榨毛油过氧化值从 5.90 mmol/kg 上升到 8.31 mmol/kg,增长仅 0.3 倍;而精炼茶油过氧化值从 1.90 mmol/kg 上升到 29.85 mmol/kg,增长 14.7 倍,严重超过了国际标准的规定,远大于压榨毛油。由此可见,精炼与否对茶油过氧化值变化有着较大影响。

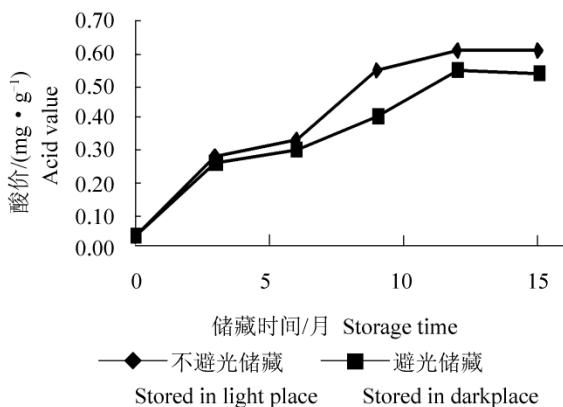


图 3 光线对精炼茶油储藏期间酸价变化的影响

Fig. 3 The influence of light on the acid value change of refining tea oil storage period

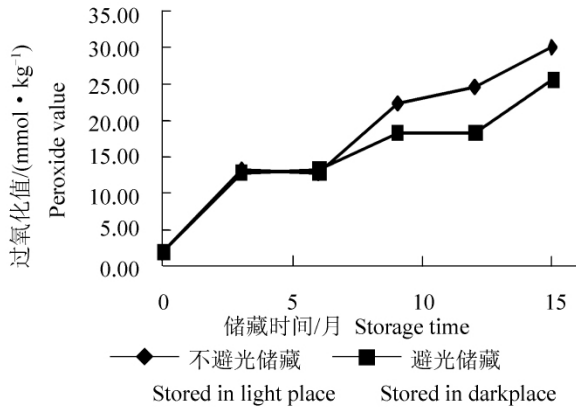


图 4 光线对精炼茶油储藏期间过氧化值变化的影响

Fig. 4 The influence of light on the peroxide value change of refining tea oil storage period

2.2 光线对茶油酸价和过氧化值的影响

无论在避光还是在非避光的储藏条件下,精炼茶油的酸价都随贮藏时间的增加而成增大的趋势。图 3 和图 4 为所示,前 6 个月内,避光与否对茶油储藏过程中酸价和过氧化值的变化影响不大,储藏 6 个月后避光储藏显示出对酸价和过氧化值的上升有一定的抑制作用,不避光储藏酸价从 0.03 mg/g 上升到 0.61 mg/g;而避光从 0.03 mg/g 上升到 0.54 mg/g。不避光储藏过氧化值从 1.90 mmol/kg 上升到 29.85 mmol/kg;而避光从 1.90 mmol/kg 上升到 25.56 mmol/kg。由此可见,精炼茶油避光储藏优于不避光储藏。分析其原因是因为茶油在精炼过程中,经过脱磷、碱炼、脱色和脱臭等工艺,大量的抗氧化物质如维生素 E、酚酸和甾醇等损失严重,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,茶油品质差。

2.3 储藏容器材质对茶油酸价和过氧化值的影响

油脂产品包装中对材料有两方面的要求:即材料用于包装的适应性和材料的卫生安全性。近年来,植物油的塑料小包装作为玻璃包装的替代品,以其方便携带和精美的外观而为消费者青睐,同时又以其低廉的成本而为广大植物油生产厂家所采用。但是塑料制品有一定的透气性、透氧性以及灌装条件、方式的不同,又直接影响到油品过氧化值的变化以及小包装油品的储存期和商品货架期^[14]。通过试验表明,如图 5 和图 6 所示,15 个月后塑料容器的酸价从 0.03 mg/g 增长到的酸价从 0.68 mg/g;而玻璃容器的酸价从 0.03 mg/g 增长到的 0.61 mg/g。由此可见,玻璃容器储藏效果稍优于塑料容器,且与光线影响效果相当。然而容器材质在过氧化值却表现出明显差异,经过 15 个月储藏实验,玻璃瓶装的精炼茶油从 1.90 mmol/kg 上升到 3.95 mmol/kg,仅上升 1.1 倍;而塑料瓶装的油样在储藏 3 个月后就超过了 6 mmol/kg 的国家二级标准上限,15 个月后从 1.90 mmol/kg 上升到 39.65 mmol/kg,上升了 19.9 倍。

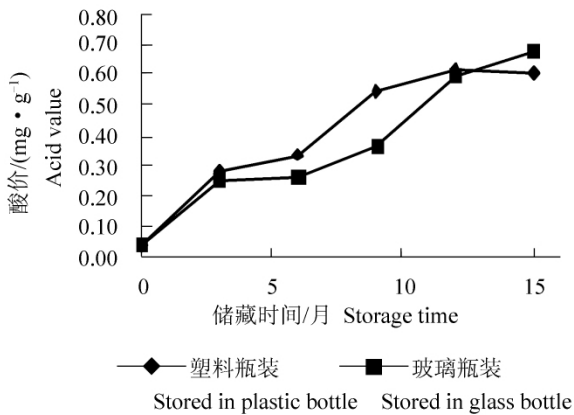


图 5 不同储藏容器对精炼茶油储藏期间酸价变化的影响

Fig. 5 The influence of different storage containers on the acid value change of refining *Camellia oleifera* seed oil storage period

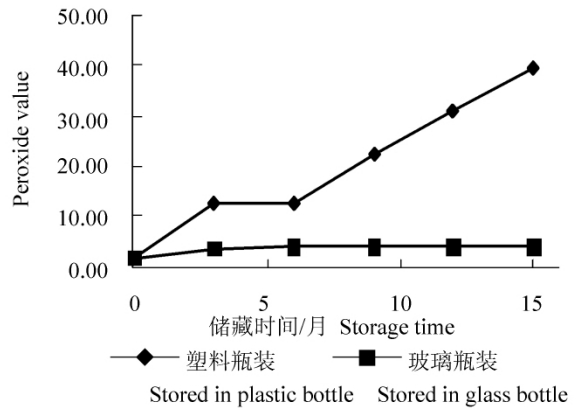


图 6 不同储藏容器对精炼茶油储藏期间过氧化值变化的影响

Fig. 6 The influence of different storage containers on the peroxide value change of refining *Camellia oleifera* seed oil storage period

由此可见,玻璃容器稍储藏效果优于塑料容器,且其影响远大于光线的影响。这可能是由于塑料瓶壁较玻璃瓶有较大的透气性,空气容易进入瓶内,从而导致油脂氧化速度较快。

2.4 储藏温度对茶油酸价和过氧化值的影响

油脂储藏过程中品质发生变化的原因多数是由于化学反应所致,而温度是影响化学反应速度的主要因素之一。相关研究指出,在一定的温度范围内,温度的升高将明显加快化学反应速度。油脂在 20 ~ 60 °C 内,温度每升高 15 °C,油脂氧化速度增加 1 倍^[12]。降低温度则能终止或延缓油脂的酸败过程,提高油脂贮藏稳定性。通过试验表明,如图 7 和图 8 所示,在整个储藏期间室温和低温冷藏的精炼玻璃瓶装茶油酸价均成上升趋势,室温茶油酸价从 0.03 mg/g 上升到 0.68 mg/g,而冷藏从 0.03 mg/g 上升到 0.51 mg/g。由此可见,冷藏效果好于室温。温度对茶油酸值的影响差异略小于容器材质,但略好于光线影响效果。在过氧化值方面,室温茶油酸价从 1.90 mmol/kg 上升到 4.45 mmol/kg,而冷藏从 1.90 mmol/kg 上升到 3.69 mmol/kg,冷藏效果好于室温,其影响小于容器材质,略大于光线的影响。笔者认为冷藏同时限制了温度和光照的影响,使油脂氧化明显受到限制作用。

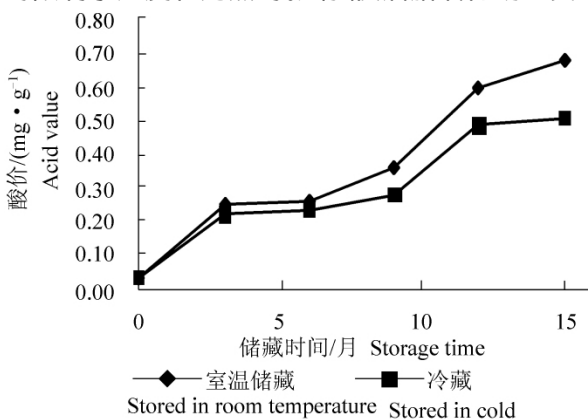


图 7 储藏温度对精炼茶油储藏期间酸价变化的影响

Fig. 7 The influence of temperature on the acid value change of refining *Camellia oleifera* seed oil storage period

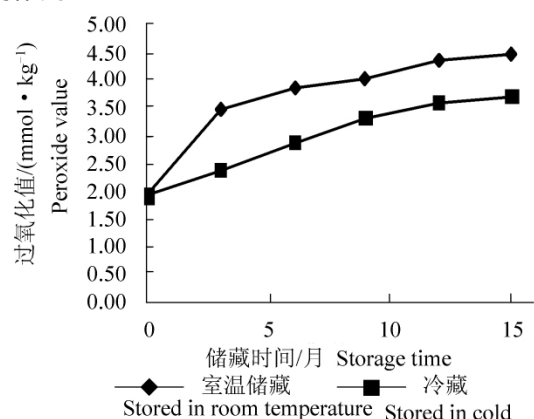


图 8 储藏温度对精炼茶油储藏期间过氧化值变化的影响

Fig. 8 The influence of temperature on the peroxide value change of refining *Camellia oleifera* seed oil storage period

2.5 氮气保护对茶油酸价过氧化值的影响

图 9 - 图 10 为所示,无论在充氮还是在充氮的储藏条件下,精炼茶油的酸价、过氧化值都随贮藏时间的增加而成增大的趋势。15 个月后充氮储藏的茶油酸价从 0.03 mg/g 上升到 0.38 mg/g 上升 1.3 倍,而未充氮的茶油从 0.03 mg/g 上升到 0.51 mg/g 则只上升 0.9 倍。由此可见,充氮储藏的效果好于室温。充氮保护对油茶油酸值的影响差异小于上述 3 个因素。15 个月后充氮储藏的茶油过氧化值从

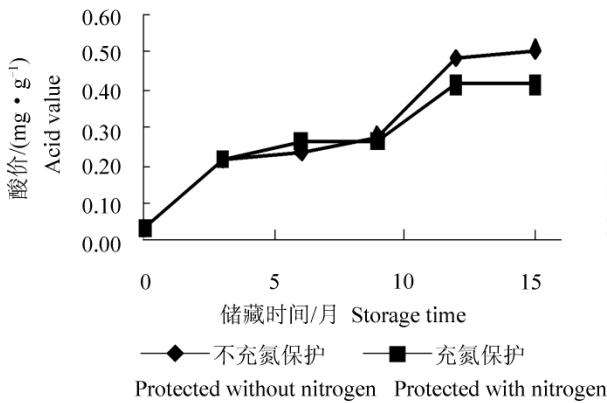


图9 氮气保护对精炼茶油储藏期间酸价变化的影响

Fig.9 The influence of nitrogen protection on the acid value change of refining *Camellia oleifera* seed oil storage period

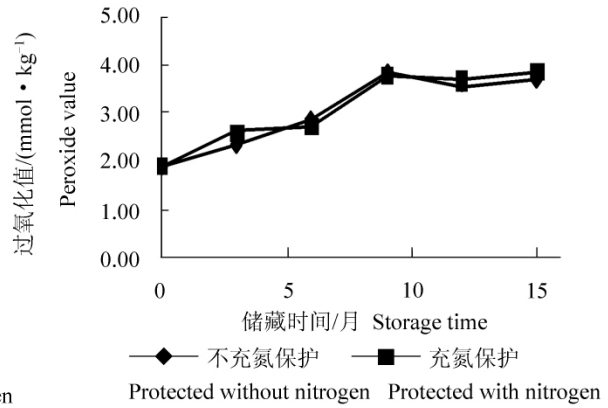


图10 氮气保护对精炼茶油储藏期间过氧化值变化的影响

Fig.10 The influence of nitrogen protection on the peroxide value change of refining *Camellia oleifera* seed oil storage period

1.90 mmol/kg 上升到 7.16 mmol/kg,而未充氮的茶油从 1.90 mmol/kg 上升到 7.09 mmol/kg。此可见,充氮储藏的效果好于室温。充氮保护对油茶油过氧化的影响同样小于上述3个因素。分析其原因是因为茶油中含有的溶解氧很少,因此充氮而降低氧含量从而减少茶油氧化作用的效果差别较小。

3 结论

综上所述,无论是压榨茶油毛油还是精炼茶油在储藏期间酸价和过氧化值总体都呈上升趋势。影响茶油储藏酸价的变化因素中容器材质效果较显著,其次为温度和光线,氮气保护对茶油储藏过程中酸价的变化影响最小。而对于影响茶油储藏过氧化值的变化因素中同样是容器材质效果较显著,随后依次为光线、温度和氮气保护。

参考文献:

[1]陶诚. 油脂和油料储藏研究进展[J]. 中国油脂, 2004, 29(10): 11-15.
 [2]黄业传. 油脂储藏技术研究进展[J]. 粮食与油脂, 2003, 16(2): 11-19.
 [3]刘羽鹏, 郑艳春. 食用大豆油储藏期间酸价过氧化值羰基价变化的分析[J]. 黑龙江粮油科技, 1996, 7(1): 45-46.
 [4]鲍丹青, 毕艳兰, 杨国龙, 等. 大豆油在储存过程中品质变化及表征[J]. 粮油加工, 2008, 39(12): 40-43.
 [5]刘红丽, 刘文捷, 毕艳兰, 等. 棕榈油在常温储存过程中品质变化的研究[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2011, 32(2): 35-39.
 [6]计小艳. 花生油储藏期间品质控制指标的变化[J]. 粮油仓储科技通讯, 2002, 17(3): 4-6.
 [7]吴继红. 葵花籽油酸价及过氧化值检测结果分析[J]. 医学信息, 2005, 11(18): 1537-1538.
 [8]国家粮食局西安油脂食品及饲料质量监督检验测试中心, 北京市粮油食品检验所. GB/T 5530 - 2005. 动植物油脂酸价和酸度测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
 [9]国家粮食局西安油脂食品及饲料质量监督检验测试中心. GB/T 5538 - 2005. 动植物油脂过氧化值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
 [10]孙丽琴, 孙立君, 郑刚. 不同的存放条件对油脂酸价和过氧化值的影响[J]. 粮油仓储科技通讯, 2007, 22(2): 45-46.
 [11]鲍丹青, 毕艳英, 王梦华, 等. 植物油在储存过程中氧化情况的研究[J]. 中国油脂, 2009, 34(12): 38-43.
 [12]张莉, 陈乃富. 茶油精提工艺研究[J]. 安徽农学通报, 2007, 13(15): 125-127.
 [13]许光, 蔡长军, 马六十. 花生油在南方散装常规储藏中酸价及过氧化值变化规律的探讨[J]. 粮油仓储科技通讯, 2005, 20(6): 44-46.
 [14]李顺喜, 姜克, 冯利. 小包装植物油在储存期间过氧化值变化初探[J]. 粮油仓储科技通讯, 2001, 16(2): 47-48.