

文章编号: 1001-1498(2007)02-0246-05

长期贮藏对茶油酸值和过氧化值的影响

丛玲美¹, 姚小华^{1*}, 费学谦¹, 王开良¹, 王亚萍¹, 王年金²

(1. 中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 国家林业局亚热带林木培育重点开放性实验室, 浙江 富阳 311400;
2. 浙江省淳安县林业局, 浙江 淳安 311700)

摘要:对长期贮藏在室温、避光条件下的茶油进行酸值和过氧化值测定。结果表明,茶油经过长期贮藏后,其酸值和过氧化值均有所增加,贮藏时间越长,增长速度越快,品质越容易劣变;在相同贮藏条件下,对于浸出成品茶油来说,精炼程度越高,越容易氧化酸败;对于不同工艺的茶油来说,浸出成品茶油比压榨成品茶油更容易氧化酸败。贮藏时间对不同质量等级茶油的酸值和过氧化值影响不同。

关键词:茶油;长期贮藏;酸值;过氧化值

中图分类号: S794.5 Q946.4

文献标识码: A

Effect of Long-term Storage on Acid Value and Peroxide Value of Oil-tea Camellia Seed Oil

CONG Ling-mei¹, YAO Xiao-hua¹, FEI Xue-qian¹, WANG Kai-liang¹, WANG Ya-ping¹, WANG Nian-jin²

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, CAF; Key Laboratory of Subtropical Tree Breeding and Cultivation, State Forestry Administration, Fuyang 311400, Zhejiang, China; 2. Forest Bureau of Chun'an County, Zhejiang Province, Chun'an 311700, Zhejiang, China)

Abstract: The acid value and the peroxide value of standing stored oil-tea camellia seed oil sample under the room temperature and dark condition were determined. The results showed that under long-term storage condition, both the acid value and the peroxide value of oil-tea camellia seed oil samples increased. The longer the time lasted, the quicker speed increased, and the easier the quality degraded. Under the same storage condition, for different purified solvent extraction oil-tea camellia seed oil, the more purified, the more oxidized; for different process techniques, solvent extraction was oxidized more easily than pressed oil-tea camellia seed oil. So the temperature and time had great effect on acid value and peroxide value of long-term stored oil-tea camellia seed oil sample.

Key words: oil-tea camellia seed oil; long-term storage; acid value; peroxide value

油茶 (*Camellia oleifera* Abel) 隶属于山茶科 (Theaceae) 山茶属 (*Camellia* L.), 是我国特有的食用油料树种, 与乌桕 (*Sapium sebiferum* Roxb)、油桐 (*Vernicia fordii* (Hemsl.) A. Gray-Shaw) 和山核桃 (*Carya cathayensis* Sarg) 并称为我国四大木本油料植物。茶油是从油茶的种子中提取出来的油脂^[1], 又名茶籽油或山茶油。茶油的脂肪酸组成与橄榄油相似,

油酸含量达 80% 左右, 多双键不饱和脂肪酸含量 8% 左右, 最适合人们日常食用^[2]。茶油还富含脂溶性维生素 A、E、K, 可有效地清除体内自由基, 有利于人体抗癌防癌和延年益寿^[3]。茶油中不含芥酸、山愈酸等难以消化吸收的成分, 也不含黄曲霉毒素, 是一种优质食用油^[4], 素有“中国橄榄油”之称。

油脂酸败是油脂在贮藏过程中遇到的主要问

收稿日期: 2006-06-07

基金项目: 科技部社会公益研究专项“主要经济林产品质量控制技术研究与示范”(油茶、板栗、柿)(2002D B50124)研究内容之一

作者简介: 丛玲美(1981—), 女, 山东文登人, 在读硕士研究生。

* 通讯作者。

题,其实质就是含有较多不饱和脂肪酸的油脂,在贮藏过程中受环境、光照、氧气、水分、金属离子等因素的影响^[5],最终被氧化生成低分子脂肪酸的过程。油脂酸值和过氧化值是判断油脂及其制品酸败程度的主要指标,是评价油脂品质好坏的主要依据^[6],是国家食品卫生检验强制必检项目^[7]。长期以来,茶籽油在我国以自产自销为主,对其在贮藏中的品质变化情况关注较少,至今未见有文献报道。为较准确地反映出茶籽油在长期贮藏后的品质变化,作者对不同工艺、不同质量等级的茶油进行了贮藏试验,对不同贮藏时间的茶油样品酸值和过氧化值进行分析测定,旨在研究茶油贮藏时间对茶油品质的变化规律,为茶油的贮藏安全性提供参考。

1 材料与方 法

1.1 试验材料收集与处理

2002年 12月开始从同一地点采集不同等级的浸出油和压榨油,工厂每生产一批茶油,便采集一次,一直持续到 2005年 11月,共收集了一级浸出油样品 23个,二级浸出油样品 8个,三级浸出油样品 5个,一级压榨油样品 5个(表 1)。所有样品采回后立即装在容量相同(830 mL)的塑料瓶中,每批两瓶,在同一个实验室内常温、暗柜避光的条件下进行贮藏,所有贮藏的样品于 2006年 2月一次性进行测定。

表 1 试验材料质量等级、采样时间及贮藏时间

样品号	贮藏前质量等级	采样时间(年月)	贮藏时间/月	样品号	贮藏前质量等级	采样时间(年月)	贮藏时间/月
1	一级浸出	2002-12	38	22	一级浸出	2005-10	4
2	一级浸出	2003-01	37	23	一级浸出	2005-11	3
3	一级浸出	2003-02	36	24	二级浸出	2003-05	33
4	一级浸出	2003-03	35	25	二级浸出	2004-01	25
5	一级浸出	2003-04	34	26	二级浸出	2004-06	20
6	一级浸出	2003-05	33	27	二级浸出	2004-12	14
7	一级浸出	2003-06	32	28	二级浸出	2005-01	13
8	一级浸出	2003-12	26	29	二级浸出	2005-04	10
9	一级浸出	2004-01	25	30	二级浸出	2005-05	9
10	一级浸出	2004-02	24	31	二级浸出	2005-09	5
11	一级浸出	2004-03	23	32	三级浸出	2004-12	14
12	一级浸出	2004-04	22	33	三级浸出	2005-01	13
13	一级浸出	2004-05	21	34	三级浸出	2005-02	12
14	一级浸出	2004-06	20	35	三级浸出	2005-05	9
15	一级浸出	2004-12	14	36	三级浸出	2005-08	6
16	一级浸出	2005-01	13	37	一级压榨	2004-12	14
17	一级浸出	2005-02	12	38	一级压榨	2005-02	12
18	一级浸出	2005-03	11	39	一级压榨	2005-03	11
19	一级浸出	2005-04	10	40	一级压榨	2005-09	5
20	一级浸出	2005-05	9	41	一级压榨	2005-12	2
21	一级浸出	2005-09	5				

1.2 测定方法

1.2.1 酸值的测定 严格按 GB/T 5009.37-2003^[8]中酸值测定方法进行,每个样品进行 3 次重复测定。

1.2.2 过氧化值的测定 严格按 GB/T 5009.37-2003^[8]中碘量滴定法测定过氧化值。

2 结果与分析

2.1 一级浸出成品茶油酸值和过氧化值分析

2.1.1 酸值分析 一级浸出成品茶油的酸值测定分析结果(图 1)表明,一级浸出成品茶油酸值随贮藏时间的增加呈明显的波动性增加,但贮藏 1 a 内的油样酸值变化幅度不是很大,而贮藏了 2 a 和 3 a 的油样酸值则大幅度的增加。从图 1 明显可以看出,一级浸出成品茶油的酸值呈明显的 3 个梯度,贮藏 38 个月的 1 号样品为第一梯度,酸值最高,其酸值(KOH)达到了 $1.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;贮藏 37 到 20 个月的 2 到 14 号样品为第二梯度,酸值居中;贮藏 14 到 3 个月的 15 到 23 号样品为第三梯度,酸值最低。从具体的数据上看也不难得出,3 到 9 号样品即贮藏 3 年的茶油,其酸值的平均值为 $0.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;10 到 16 号样品即贮藏 2 年的茶油,其酸值的平均值为 $0.72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;17 到 23 号样品即贮藏 1 年的茶油,其酸值的平均值为 $0.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;贮藏 3 a 的样品酸值基本上是贮藏 1 a 的 2.5 倍,贮藏 2 a 的样品酸值也基本上是贮藏 1 a 的 2.3 倍,贮藏 2 a 和贮藏 3 a 的样品酸值接近。其中贮藏 3 a 的样品较接近三级浸出成品茶油酸值的国家标准(GB 11765-2003)^[9]的极限值 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;贮藏 2 a 的茶油中大部分已经达到了三级浸出成品茶油酸值的国家标准的极限值,而贮藏 1 a 的茶油中仍有 50% 可以达到二级浸出成品茶油酸值的国家标准。

2.1.2 过氧化值分析 油脂氧化反应所生成的脂肪酸氢过氧化物是油脂氧化酸败的关键产物,因此,测定油脂过氧化值的高低,可判定其氧化变质的程度。油脂过氧化值的大小是评定油脂品质优劣的重要指标^[10]。与酸值变化规律相似,一级浸出成品茶油的过氧化值随贮藏时间的增加而呈波动性增加趋势,但增加幅度远远超过酸值的增幅。从图 2 看出,1、2、4、5、8、9、10 号样品即贮藏 38 到 24 个月茶油,其过氧化值随贮藏时间增加呈急剧上升的趋势,尤其是贮藏 38 个月的 1 号样品,其过氧化值则达到了所有样品的最高值 $19.04 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,已经远远

超过四级浸出成品茶油的国家质量标准,接近贮藏前国家一级浸出茶油过氧化值 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 4 倍;以年度为单位,贮藏时间为 3 a 的样品过氧化值的平均值为 $16.03 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,贮藏 2 a 的样品其过氧化值平均值为 $8.96 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,贮藏 1 a 的样

品其过氧化值平均值为 $7.68 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,由此可以明显看出,贮藏 3 a 的样品过氧化值大约是贮藏 2 a 和贮藏 1 a 的 2 倍,贮藏 1 a 和贮藏 2 a 样品的过氧化值差别不是特别大。从图中还可看出,贮藏时间越长,油样过氧化值的增速越快。

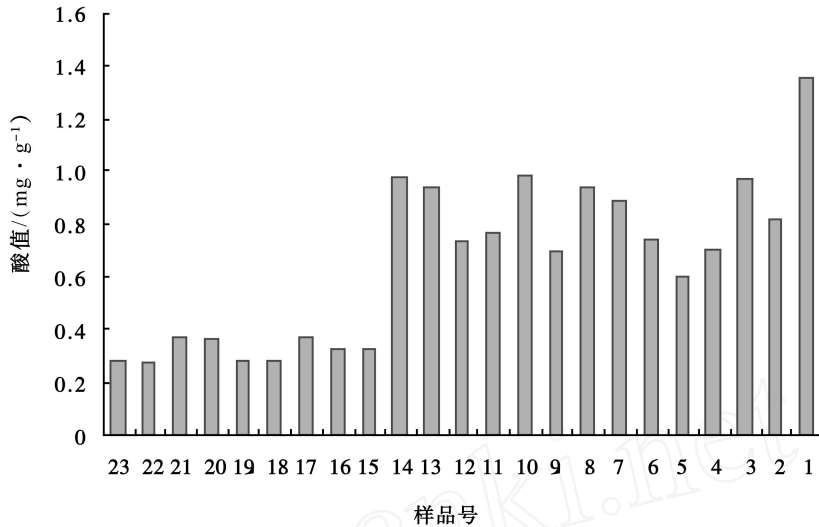


图 1 一级浸出成品茶油样品酸值

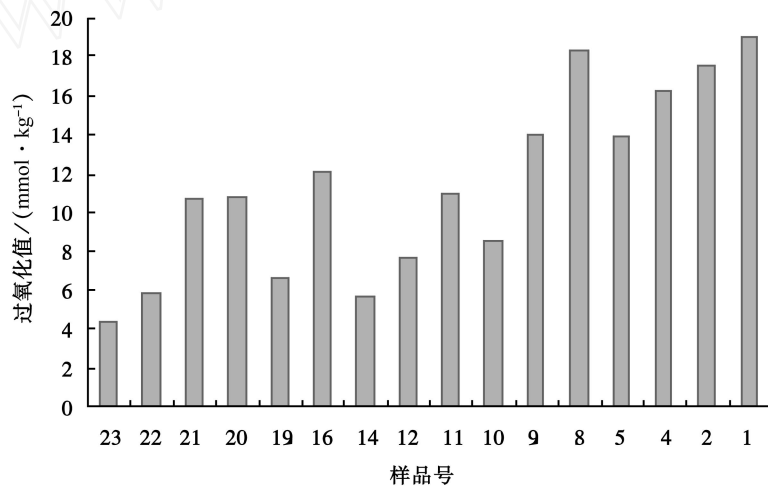


图 2 一级浸出成品茶油样品过氧化值

2.2 二级浸出成品茶油酸值和过氧化值分析

2.2.1 酸值分析 二级浸出成品茶油酸值贮藏 1 a 后呈现明显的增加趋势,并且贮藏时间越长,酸值增加越快。从图 3 可以明显看出,27 到 31 号样品,其酸值变化不大,稳定保持在较低水平。贮藏 14 个月的 27 号样品的酸值也仅为 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与贮藏仅 5 个月的 31 号样品酸值相当,说明贮藏时间在 14 个月内二级浸出茶油酸值仍能达到食用油标准;而

26、25、24 号样品即贮藏近 2 a 后的茶油,其酸值呈现明显的递增趋势,贮藏 20 个月的 26 号样品酸值是贮藏 14 个月的 27 号样品的 3 倍,而贮藏 33 个月的 24 号样品酸值高达 $5.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是 27 号样品的 13 倍多,可见增速之快。因此可以得出,对于二级浸出茶油来说,贮藏 1 a 其酸值随贮藏时间增加而呈极缓慢增加的趋势,而贮藏 2 a 和 3 a 其酸值随贮藏时间增加而呈明显增加的趋势。

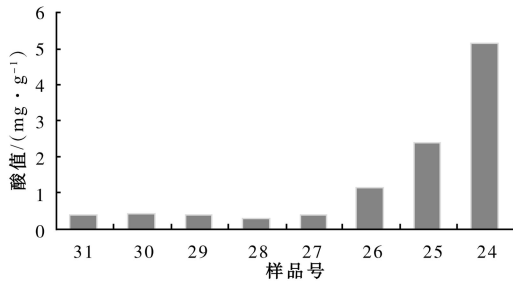


图 3 二级浸出成品茶油样品酸值

2.2.2 过氧化值分析 从不同贮藏时间的二级浸出成品茶油过氧化值分析结果(图 4)可以看出,随着贮藏时间的增加,二级浸出成品茶油的过氧化值呈上升趋势。28到 31号样品,其过氧化值变化不大,保持在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下;而 25到 27号样品,其过氧化值随贮藏时间的增加而快速增加。贮藏 5 个月的 31号样品,其过氧化值仅为 $6.54 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,贮藏 14 个月的 27号样品过氧化值升至 $13.11 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,约是 31号样品过氧化值的 2 倍;贮藏 25 个月的 25号样品,其过氧化值为 $22.33 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,约是 31号样品过氧化值的 3.4 倍。根据分析结果,同样可以得出与酸值相似的变化规律,贮藏时间越长,二级浸出成品茶油的过氧化值增加的趋势越明显。

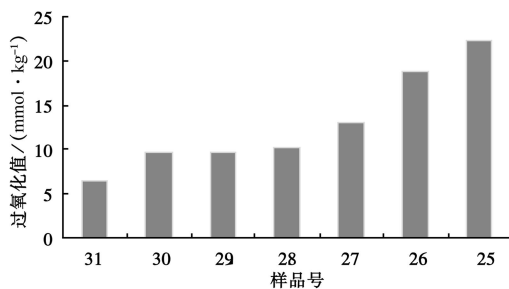


图 4 二级浸出成品茶油样品过氧化值

2.3 三级浸出成品茶油酸值和过氧化值分析

2.3.1 酸值分析 对于三级浸出成品茶油来说,贮藏时间仍然是影响茶油品质的重要因素,随着贮藏时间的增加,其酸值呈波动性增加趋势。由图 5 可以看出,整个贮藏过程中,即贮藏 14 个月后,所有样品的酸值都在 $0.56 \sim 0.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,达到国家三级浸出成品茶油酸值 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的质量指标。与一、二级浸出茶油相比,三级浸出茶油具有更长时间的稳定性,分析其原因可能是由于茶籽油在毛油状态时,具有自身的抗氧化物质,有着良好的氧化稳定性,随着加工过程的逐步深入,毛油所具有的维生素 E 等抗氧化物质也受到损失,脱色后达到最小值^[11],使其氧化稳定性逐步降低。三级浸出成品茶油相对于一级和

二级浸出成品茶油而言,其精炼程度比较低,油中还存在较多的抗氧化物质,贮藏期间可在一定程度上起到保护茶油不被氧化的作用,从而延长茶油的贮藏期,对油脂贮藏品质具有一定的保护作用。因此,从茶籽油贮藏稳定性角度考虑,应贮藏毛茶籽油原油,在消费前再精炼销售。

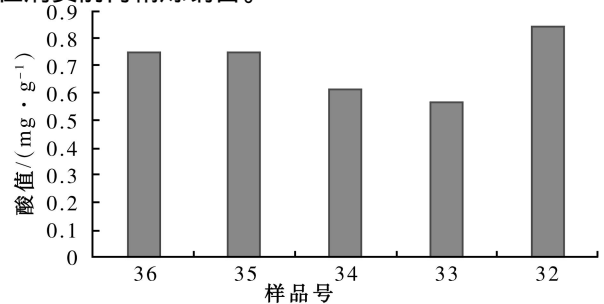


图 5 三级浸出成品茶油样品酸值

2.3.2 过氧化值分析 贮藏时间对三级浸出成品茶油过氧化值的影响远远超过对酸值的影响。在贮藏 14 个月内的样品中,酸值变化很小,而过氧化值的变化则很大。由图 6 可以明显看出,随着贮藏时间的增加,茶油的过氧化值呈很明显的增加趋势,并且时间越长,增加的速率越快。以贮藏 12 个月的 34 号样品为分界点,34、35、36 号样品过氧化值差别不是很大,3 个样品的过氧化值基本处于同一个水平上;而 33、32 号样品过氧化值随贮藏时间的增加呈快速上升。36 号样品过氧化值仅为 $6.90 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,而贮藏 1 a 的 34 号样品过氧化值升至 $8.86 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,约为 36 号样品过氧化值的 1.3 倍;贮藏 14 个月的 32 号样品的过氧化值快速升到 $24.67 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,约是 36 号样品的 3.6 倍,34 号样品的 2.8 倍。可见贮藏 1 a 后,茶油过氧化值增速加快。

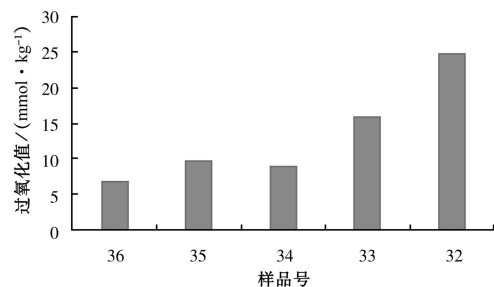


图 6 三级浸出成品茶油样品过氧化值

2.4 一级压榨成品茶油酸值和过氧化值分析

2.4.1 酸值分析 由图 7 可以看出,一级压榨茶油在 1 a 贮藏期内,其酸值从贮藏 2 个月的 41 号样品的 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 到贮藏 14 个月的 37 号样品的 $0.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,均低于国家压榨一级茶油酸值 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

g^{-1} 的质量指标,变化幅度也很小,但是从整体上看仍然呈递增趋势。压榨成品茶油相对于浸出成品茶油来说,更多地保存了油中抗氧化成分,已经证明油脂对酸败的抵抗力与生育酚的含量有关^[12],它可以保护其他易被氧化的物质不被破坏,防止油脂的自动氧化^[13],从而更好地抑制茶油酸值的增加速度,本试验结果也证实了这一现象,分析其原因可能是通过压榨工艺制取茶油,对茶油中维生素 E 及酚类物质等具有抗氧化性能成分的损失较少,在贮藏过程中对茶油起到抗氧化作用,致使压榨茶油在贮藏期间一直保持较低的酸值。

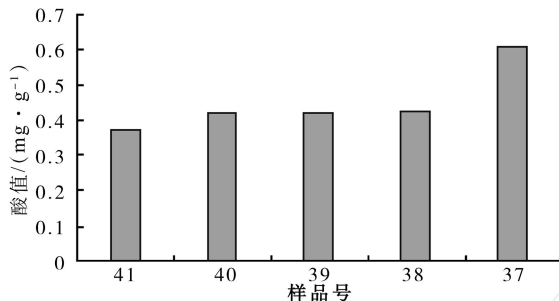


图 7 一级压榨成品茶油样品酸值

2.4.2 过氧化值分析 从不同贮藏期的一级压榨成品茶油样品的过氧化值分析结果(图 8)可以看出,压榨成品茶油的过氧化值从总体上看随着贮藏时间的延长而增加,并且过氧化值比酸值增长的速率快得多,尤其是贮藏了近 1 a 的 39、38 号样品过氧化值已经超过了压榨成品茶油过氧化值的国家二级标准。因此,对于压榨茶油来说,以过氧化值来反映茶油品质变化比酸值更加敏感,不能单凭酸值来说明茶油的品质,确定茶油的质量等级。尽管如此,压榨茶油过氧化值的增加值还是小于浸出茶油的增加值,说明压榨成品茶油中存在的抗氧化成分不仅抑制其酸值增加,对过氧化值的增加也有明显的抑制作用,这也是压榨成品茶油较浸出成品茶油不容易氧化酸败的主要原因。

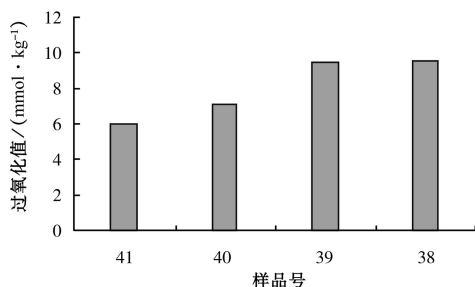


图 8 一级压榨成品茶油样品过氧化值

3 结论

(1)影响茶油主要贮藏品质酸值和过氧化值的重要因素是贮藏环境条件。贮藏时间越长,酸值和过氧化值越大,尤其是贮藏期超过 2 a 的茶油,其酸值和过氧化值变化更快。

(2)酸值和过氧化值均为茶油品质的重要指标,本试验结果发现酸值变化远不如过氧化值变化大。

(3)相同贮藏期的低等级浸出茶油的酸值和过氧化值明显低于经精制的高等级浸出茶油,说明茶油在精制过程中维生素 E 等具抗氧化性能的物质会随其他杂质一起被除去,油脂经深加工成高等级茶油后,其氧化稳定性有减弱的趋势。

(4)茶油由于加工工艺不同,其酸败速度不一致,压榨茶油的酸值和过氧化值的变化明显缓于浸出茶油,相同贮藏期的压榨茶油酸值和过氧化值明显低于浸出茶油。

参考文献:

- [1] 薛党辰,李孔心.深藏闺房人未识的茶油[J].餐饮世界,2004(4):72~73
- [2] 张可,钱和,张添.油茶籽的综合开发利用[J].食品科技,2003(4):85~86
- [3] 田朝光.普通油茶重要经济性状及脂肪酸组成遗传变异研究[D].北京:中国林业科学研究院,2000
- [4] 聂海瑜.油茶籽的综合利用[J].粮油加工与食品机械,2004(6):39~41
- [5] 周胜强.油脂氧化酸败的主要诱因——光氧化[J].粮油储藏,2003(2):28~30
- [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(2):4~5
- [7] 程建华,杨卫民,张凤枰,等.油样短期存放条件对过氧化值测定的影响[J].中国油脂,2004,29(2):55~58
- [8] GB/T 5009.37-2003.食用植物油卫生标准的分析方法[S]
- [9] GB 11765-2003.油茶籽油[S]
- [10] 鲍英华,潘艳明.如何利用油脂过氧化值的大小来鉴别其品质[J].吉林畜牧兽医,2004(2):33
- [11] 程铮.油脂质量与储藏方式的选择[J].中国商办工业,2001(2):50~51
- [12] 斯沃恩 D.贝雷:油脂化学与工艺学(第一册)(第四版)[M].秦洪万主译.北京:轻工业出版社,1989:286~288
- [13] 宋晓燕,杨天奎.天然维生素 E 的功能及应用[J].中国油脂,2000,25(6):45~47