

不同工序油茶籽油中苯并(α)芘含量的变化

袁 毅

(贵州省粮油产品质量监督检验站, 贵州 贵阳 550025)

摘 要:为控制油茶籽油生产过程中苯并(α)芘含量的增加,使油茶籽油质量符合国家食用安全标准要求,从原料质量的把控开始,对油茶籽油生产的各个环节进行苯并(α)芘含量的跟踪测定,确定油茶籽油生产过程中引起苯并(α)芘含量增加的关键环节,探讨控制方法。结果表明:霉变的油茶籽、压榨工艺控制不当是引起油茶籽油生产过程中苯并(α)芘含量大幅增加的因子,优选具有吸附苯并(α)芘作用的脱色剂是降低油茶籽油中苯并(α)芘含量的一个好方法。

关键词:油茶籽油;苯并(α)芘;加工工序;关键控制

中图分类号:TS 225.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)04-0038-04

Changes of benzo(a)pyrene content in camellia oleifera seed oil during different processes

YUAN Yi

(Guizhou Grain and Oil Products Quality Supervision and Inspection Station, Guiyang Guizhou 550025)

Abstract:To control the increase of benzo(a)pyrene (BaP) content in the process of producing camellia oleifera seed oil and make the oil quality in line with national edible safety standards, the BaP content was tracked and detected in every process of the production of camellia oleifera seed oil. The key processes and the control method were analysed. The results showed that the mildewed camellia oleifera seed and improper control of press process were the factors of increasing the concentration of BaP. A good way to reduce the content of BaP in camellia oleifera seed oil is to optimize the adsorption of BaP.

Key words:camellia oleifera seed oil; benzo(a)pyrene; process; key control

油茶,山茶科山茶属,灌木或中乔木,冬春间开花,果实秋季成熟^[1-2]。油茶的种子含油率高,与橄榄、油棕、椰子并称为世界四大木本油料植物,是我国南方重要的油料之一^[3],理化性质与国际上名贵的橄榄油相似^[4]。油茶籽油具有降低胆固醇、防止心血管疾病、降低诸如胰岛素拮抗性糖尿病之类因代谢失调而引起的疾病的发生机率等功效。油茶是贵州省种植的主要木本油料之一,广泛分布在黔东南州、黔南州、黔西南州等地区,用其榨取的油茶籽油曾经是当地老百姓主要的食用油。

2010年我国油茶籽油中苯并(α)芘超标事件的发生,引起了社会公众对油茶籽油食用安全问题的关注。苯并(α)芘属于多环芳烃,是一种高活性致癌物^[5],欧盟 208/2005 规定食用油脂中苯并(α)芘的最大限量为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,我国 GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》规定食用油脂中苯并(α)芘的最大限量为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[5]。我国油茶籽制油方法

主要有压榨法、浸出法和水酶法。有研究报道认为,油茶籽油中的苯并(α)芘产生于加工过程中,茶籽热榨前的蒸炒过程中极易出现局部温度过高现象,很可能因有机物的热解和不完全燃烧产生苯并芘;而浸出油中由于溶剂的残留从而有可能产生苯并芘。苯并芘的形成机制目前尚不清楚,但国内外研究者都认为苯并芘的形成与加热的温度和时间密切相关。本文从油茶籽原料,蒸炒、压榨、精炼、浸出等方面着手研究,对加工的全过程进行不同工序的抽样,并分析检测苯并(α)芘的含量,为更好地研究确定油茶籽油加工工序中关键控制参数、避免苯并(α)芘的产生提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

油茶籽样品:来源于不同种植户的 14 份油茶籽,样品中具有籽粒感官正常、茶籽仁呈淡黄色、水分含量 < 15% 的样品,也有籽粒生霉、茶籽仁呈棕色、有明显哈油味的霉变籽粒。经剥壳、粉碎、混匀,得到 14 份实验样品,每份 25 g。

收稿日期:2015-12-02

作者简介:袁毅,1971 年出生,男,高级工程师。

翻炒处理的油茶籽样品:取7个正常籽粒样品和7个霉变籽粒样品各200 g,130 ℃下通过人工翻炒15 min后取出。在室温下冷却后,分取25 g备用。

油茶籽油样品:取过滤后的压榨毛油(源自贵州马岭河植物油有限公司压榨车间)样品10个和不同工序(脱胶、脱酸、脱色、脱臭)的油茶籽油样品10个,备用。

1.2 实验试剂

苯并(a)芘标准品:Sigma公司;氧化铝柱(苯并(a)芘专用柱,22 g/6 mL):市购;层析用中性氧化铝(110~200目):济南博纳生物技术有限公司;乙腈(色谱纯):美国TEDIA公司;四氢呋喃(色谱纯):天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.3 仪器设备

岛津LC-20A高效液相色谱仪(配荧光检测器):岛津公司;六孔水浴锅:天津市泰斯特仪器有限公司;DSY-V型氮吹仪(带加热装置):北京东方精华苑科技有限公司;超声清洗器:上海冠特超声仪器有限公司。

1.4 实验方法

1.4.1 样品的前处理

采用索氏抽提法对油饼进行油茶籽油的提取,用玻璃烧杯称取约0.4 g试样,精确到0.001 g,用2 mL石油醚溶解稀释。

向层析柱中加适量的石油醚,打开层析柱底部的旋塞,让石油醚缓慢流出浸润整个层析柱,至层析柱的顶部,关闭旋塞。

在层析柱出口端放置一个100 mL的烧杯,向层析柱中移入样品溶液,用2 mL石油醚清洗层析柱内壁。向层析柱加入80 mL石油醚洗脱,流速为1 mL/min,洗脱液放至20 mL后,弃去,收集剩余的洗脱液。

将收集的洗脱液在65 ℃的水浴中蒸发至0.5~1.0 mL,转移至一个预先称量的玻璃样品瓶中。用石油醚清洗烧杯两次,每次1 mL,清洗液转移至玻璃样品瓶中。将玻璃样品瓶置于氮吹仪上,设置加热温度35 ℃,并用氮气吹扫(氮气流量大约为25 mL/min)至完全蒸发干。称量玻璃样品瓶的质量(精确到0.1 mg),计算瓶内残渣质量。旋紧样品瓶盖,4 ℃储存备用。

1.4.2 色谱条件

色谱柱:多环芳烃分析柱,4.6 mm×250 mm;进样量:10 μL;流动相:体积比为乙腈:水=88:12;流速:1.0 mL/min;荧光检测器:发射波长=406 nm,激发波长=384 nm。

1.4.3 标准曲线的绘制

将标准工作液稀释为5种不同浓度的溶液,分别为0.000 4、0.000 8、0.004、0.02、0.04 μg/mL,每个溶液进样量为10 μL。

1.4.4 样品分析

向装有待测试样的玻璃样品瓶中注入100 μL的乙腈四氢呋喃混合溶液。小心涡旋溶解残渣,避免样品瓶盖与溶剂接触。将10 μL的试样液注入液相色谱仪进行测定。使用标准曲线,对苯并(a)芘在0.1~50 μg/kg的范围内定量。

2 结果与分析

2.1 标准曲线方程

将0.000 4、0.000 8、0.004、0.02、0.04 μg/mL标准溶液依次进样,计算标准曲线回归方程和相关系数。曲线回归方程为 $Y = 0.0076X + 0.0003$, $R^2 = 0.9997$ 。标准曲线图见图1。

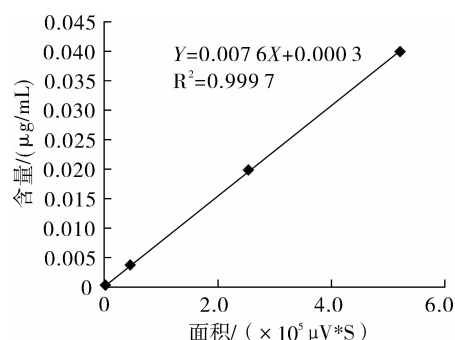


图1 苯并(a)芘标准曲线

2.2 油茶籽中苯并(a)芘的含量

2.2.1 正常、霉变籽粒中苯并(a)芘的含量

如图2所示,正常的油茶籽本身含有微量的苯并(a)芘,其产生的原因可能是来自两方面:一是当地烧煤,造成大气污染;二是随着工业发展、交通建设,种植地的土壤被污染。

如图3所示,发生霉变的籽粒苯并(a)芘含量几乎没有变化,也就是说,籽粒霉变不会导致苯并(a)芘含量升高。

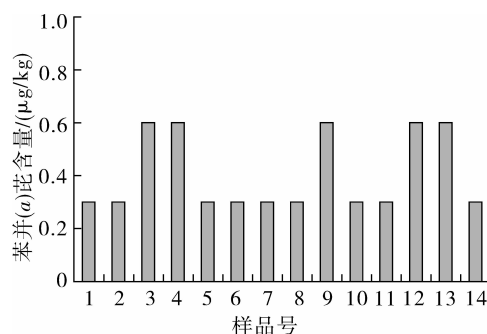


图2 正常籽粒中苯并(a)芘的含量

注:1~14指来源于不同种植户的14份油菜籽。

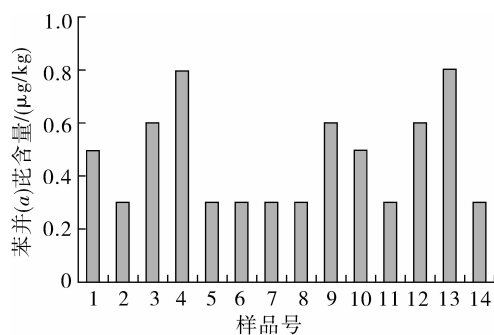


图3 霉变籽粒中苯并(α)芘的含量

2.2.2 翻炒处理后苯并(α)芘含量

从图4和图5的对比中可以发现,籽粒经过翻炒之后,油茶籽油中苯并(α)芘含量发生了很大变化,特别是霉变的籽粒,经过翻炒,油茶籽油中苯并(α)芘含量大幅增加。

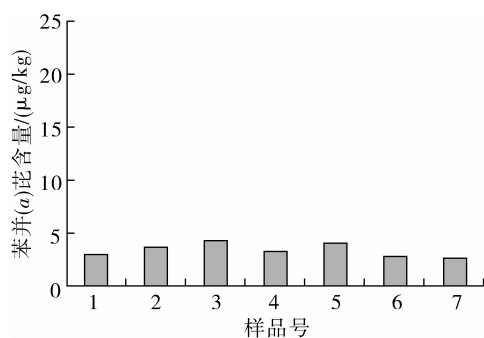


图4 正常籽粒翻炒后油茶籽油中苯并(α)芘的含量

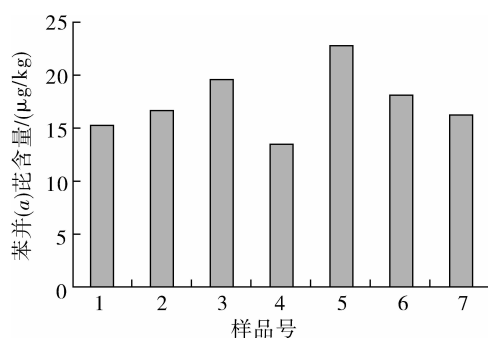


图5 霉变籽粒翻炒后油茶籽油中苯并(α)芘的含量

2.2.3 压榨毛油与浸出毛油中苯并(α)芘含量

从图6和图7可以看出,浸出油中苯并(α)芘含量高于压榨油中苯并(α)芘含量,并且,对于同一批次原料,压榨油中苯并(α)芘含量高时,浸出油中苯并(α)芘含量也随之增加。浸出油中苯并(α)芘含量高于压榨油苯并(α)芘含量,分析其原因,主要有两个:一是苯并(α)芘在溶剂油(浸出溶剂的主要成分是正己烷)中的溶解度远高于在油茶籽油中的溶解度;二是压榨工艺先提取油茶籽中的大部分油脂,浸出工艺再从压榨后的油饼中提取剩余的3%~5%的油脂,因而形成油脂基数小,苯并(α)芘含量基数大,苯并(α)芘含量高。

此外,只要保证油茶籽的质量,控制好蒸炒和压榨工序,使用浸出工艺依然可以生产出符合国家标准要求的油茶籽油,同时提高出油率。不能说浸出工艺是造成苯并(α)芘含量升高的主要原因。

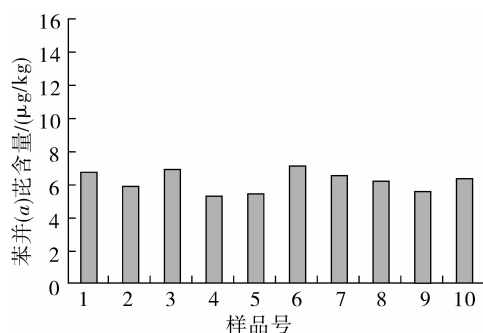


图6 压榨毛油苯并(α)芘的含量

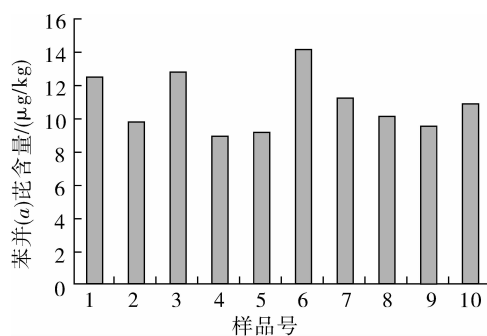


图7 浸出毛油苯并(α)芘的含量

2.2.4 油茶籽油精炼过程中苯并(α)芘含量的变化

由图8~图11可知,油茶籽油精炼过程中,脱胶、脱臭工序对降低苯并(α)芘含量的作用不明显,脱酸工序有轻微的降低作用,脱色工序具有较明显的降低苯并(α)芘的作用。

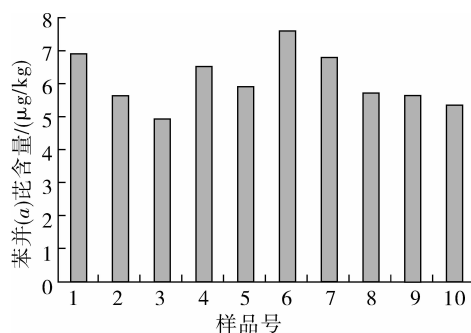


图8 脱胶后茶籽油苯并(α)芘的含量

2.2.5 油茶籽油生产过程中苯并(α)芘含量的变化

如图12所示,榨油环节是苯并(α)芘含量增高的关键因素,现在工业化生产茶籽油,从油茶籽到油茶籽油一般要经过清理、剥壳、轧胚、蒸炒、压榨五个环节,通过对榨油环节苯并(α)芘动态的研究,发现原料、蒸炒、压榨三个环节对油茶籽油中苯并(α)芘含量有较大影响。

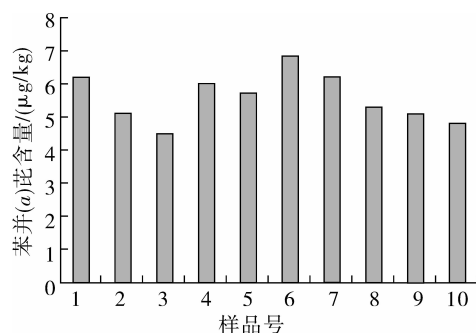


图9 脱酸后茶籽油苯并(α)芘的含量

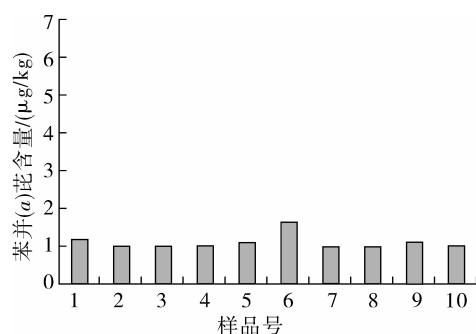


图10 脱色后茶籽油苯并(α)芘的含量

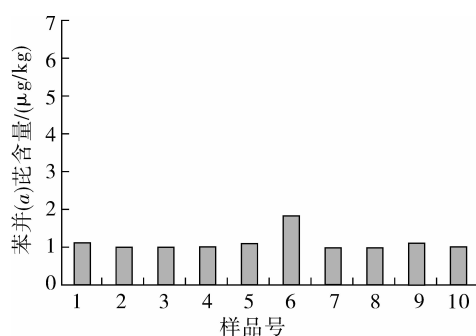


图11 脱臭后茶籽油苯并(α)芘的含量

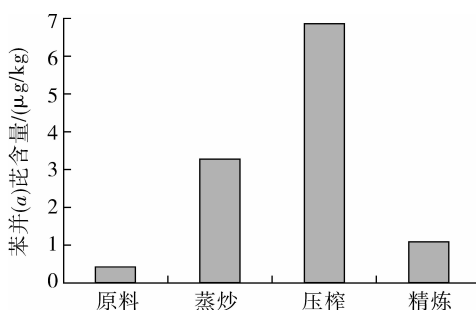


图12 茶籽油加工过程中苯并(α)芘含量

霉变不会导致油茶籽中苯并(α)芘含量升高。但是经过翻炒,霉变的油茶籽会导致油茶籽油中苯并(α)芘含量大幅增加。因此,要严格控制霉变籽粒的数量。

蒸炒是将生坯变为熟坯的过程。控制蒸炒时的温度及胚料的受热均匀性是这一工序的关键。由于油茶籽本身的含水量较高,蒸胚通常采用干蒸,快速

提高茶仁胚的温度至95℃。炒胚时,先用高温脱去大部分水分,转而使用低温炒料,调节茶仁胚的温度,整个蒸炒过程中要不断地搅拌翻转料胚,使料胚的内外能有效地保持一致,保证入榨前的料胚温度在115℃,水分含量3%左右。

油茶籽油的制取过程中,必须严格控制压榨的温度,特别是控制榨油机榨膛内的温度。压榨过程中,熟料坯在榨膛内不断被压缩,使榨膛料内压力增大,料胚的温度大幅升高,控制不好往往容易照成料胚变糊。另外,油茶籽出油较快,喂料的速度不能快,在实际的压榨操作中,要保证榨堂内料胚的数量始终处于一个适中的水平,榨油机榨堂的温度不能高于145℃。

油茶籽油的精炼主要经过脱胶、脱酸、脱色、脱臭四道工序。脱胶、脱臭工序对苯并(α)芘含量的降低没有影响。脱酸工序可轻微降低苯并(α)芘含量,经过脱色工序会使油中苯并(α)芘含量降低较多,作用最明显。脱酸过程中自然形成的皂粒有一定的吸附苯并(α)芘的作用;脱色过程中科学合理地选择具有吸附苯并(α)芘作用的脱色剂对降低油茶籽油中苯并(α)芘含量有明显作用。

3 结论

原料控制是生产油茶籽油的关键。霉变的籽粒对于油茶籽油中苯并(α)芘的产生有较大影响,即使霉变的油茶籽本身苯并(α)芘含量并不高,但在油茶籽翻炒加热过程中,会使制取的油茶籽油中苯并(α)芘含量大幅增加。所以,要严把收购质量关,尽可能减少霉变籽粒的数量,做好油茶籽的储存、保管。油茶籽的储存时间不宜过长,尽可能做到及时收购,及时加工,堆放不能过高,不要使用包装,应用散装,防止油茶籽原料发热引起霉变。

严格控制蒸炒温度及胚料受热的均匀性是制取油茶籽油的关键。通过精炼的油茶籽油中苯并(α)芘含量有所降低,优选具有吸附苯并(α)芘作用的脱色剂是降低油茶籽油中苯并(α)芘含量的最优方法,精炼成本不高,却能使油茶籽油达到食用的要求。

参考文献:

- [1] 申巍. 修剪施肥对油茶生长结实特性影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2008.
- [2] 张宏达. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [3] 徐田, 张林涛, 陈福, 等. 试论我国油茶发展现状及对策[J]. 安徽农业通报, 2011, 17(9): 80-88.
- [4] 张卫明, 吴国荣, 赵伯涛, 等. 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.
- [5] 肖苏尧, 车科, 陈雪香, 等. 不同油茶籽油提取工艺中苯并(α)芘形成的溯源[J]. 现代食品科技, 2012, 28(2): 156-181.