

产地、物种及加工工艺对油茶籽油中的微量元素及重金属含量的影响

刘 海,王 进,许 杰,陈 瑶,缪明胜,郭少海

(贵州省林业科学研究院,贵阳 550000)

摘要:以贵州不同产地及物种的油茶籽为原料,分别采用烘制和炒制对其进行预处理后压榨制油,并对油茶饼进行二次压榨制油,对不同预处理及不同压榨阶段油茶籽油的微量元素及重金属含量进行分析。结果表明:不同产地和物种的油茶籽油的微量元素及重金属含量存在不同程度的差异,形成不同品质特征的油茶籽油;与烘制预处理相比,炒制可以显著提升油茶籽油中锰、铁、铜含量($P < 0.05$),但同时增加油茶籽油中的重金属含量;不同压榨阶段油茶籽油的微量元素含量具有显著差异($P < 0.05$),二次压榨可使油茶籽油中的锰和铁含量显著增加($P < 0.05$),且蒸制处理可以提升二榨油茶籽油中的微量元素含量;相关性分析显示,不同微量元素及重金属含量之间具有不同程度的相关性,锰和锌、铅有极显著的负相关性,锌和铅有极显著的正相关性,镍和铬有极显著的正相关性。

关键词:油茶籽油;产地;物种;加工工艺;微量元素;重金属;相关性

中图分类号:TS225.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)04-0024-05

Effects of origins, species and processing technology on contents of trace elements and heavy metals in oil – tea camellia seed oil

LIU Hai, WANG Jin, XU Jie, CHEN Yao, MIAO Mingsheng, GUO Shaohai

(Guizhou Academy of Forestry, Guiyang 550000, China)

Abstract: The oil – tea camellia seeds from different origins and species in Guizhou were pretreated by roasting and frying, and pressed by hydraulic press to produce oil. The oil – tea camellia seed cake was pressed secondly to produce oil. The contents of trace elements and heavy metals in oil – tea camellia seed oil prepared by different pretreatments and in different pressing stages were determined. The results showed that the contents of trace elements and heavy metals in oil – tea camellia seed oil from different origins and species were different in varying degrees, and the oil – tea camellia seed oil had different quality characteristics. Compared with roasting, the contents of manganese, iron and copper in oil – tea camellia seed oil by frying significantly increased ($P < 0.05$), and the heavy metal content in oil – tea camellia seed oil increased too. The contents of trace elements in oil – tea camellia seed oil in different pressing stages had significant differences ($P < 0.05$). The contents of manganese and iron in oil – tea camellia seed oil increased significantly by twice pressing ($P < 0.05$), and steaming treatment could

increase the content of trace elements in oil – tea camellia seed oil produced by secondary pressing. The related analysis showed that there were correlations in different degrees between trace elements and heavy metals. Among manganese and zinc, lead, they had very significantly negative correlations, zinc and lead had a very significantly positive correlation, and nickel and chromium had a very significantly positive

收稿日期:2021-04-01;修回日期:2021-10-18

基金项目:贵州省科技平台项目(黔科合服企[2018]4003号,黔科合平台人才[2018]5252号);中央财政林业科技推广示范项目([2019]TG01号)

作者简介:刘 海(1988),男,工程师,硕士,研究方向为经济林加工与利用(E-mail)573390817@qq.com。

通信作者:王 进,正高级工程师(E-mail)gzlkywj@163.com;许 杰,正高级工程师(E-mail)404715698@qq.com。

correlation.

Key words: oil – tea camellia seed oil; origin; species; processing technology; trace element; heavy metal; correlation

油茶是山茶科(Theaceae)山茶属(*Camellia* L.)常绿小乔木或灌木植物,在我国有2 300多年的栽培和利用历史,是我国特有的木本食用油料树种,与乌桕、油桐和核桃并称为我国四大木本油料植物^[1-2]。油茶籽油富含不饱和脂肪酸^[3-4]以及多种有益的天然活性物质^[5-7],具有抗病毒、抗氧化、抗肿瘤、提高机体免疫力的功能^[8-10],长期食用有明显的降血脂、降血压、降低胆固醇等功效,能有效预防动脉粥样硬化、心脑血管疾病和肥胖及保护肝脏^[11],是一种重要的高端保健食用油,被誉为“东方橄榄油”^[12]。油茶籽油的制取方式包括压榨法、酶解法、浸提法等^[13],其中压榨法是目前油茶产业化生产过程中较为常用的加工工艺,也是我国油茶籽油的传统制取方式。液压压榨法是采用高压的物理作用破坏油茶籽的组织结构,使油脂分离的一种油脂制取方式,其对油茶籽油的营养物质保留较为完整,是一种绿色安全的加工工艺^[14]。

微量元素是人体的重要组成部分,对机体的正常运转具有重要的作用^[15],也是油茶籽油的主要品质特征之一^[16]。植物通过吸收和富集作用,将土壤和环境中的重金属转移到食物中,危害人体健康。随着我国工业的迅速发展,以及农林生产过程中化肥和农药使用量的增加,我国土壤和环境的重金属污染情况严重。重金属迁移到油茶籽油中需要经过两个阶段:第一阶段由土壤和环境转移到油茶籽原料中,第二阶段在加工过程中由原料转移到油茶籽油中。第一阶段主要与油茶物种和生长环境有关,包括不同物种对重金属的富集作用以及作物生长的土壤和环境的重金属污染程度等^[17],第二阶段则与加工工艺有关^[18]。目前对液压压榨法制取油茶籽油的研究主要局限于油茶籽的出油率及油茶籽油营养物质含量、风味物质组成等,而加工工艺对油茶籽油微量元素及重金属含量影响的研究鲜见报道。研究不同产地、不同物种以及不同加工工艺对油茶籽油微量元素及重金属含量的影响,有利于在生产过程中有效选择更加合适的原料及制取工艺,减少油茶籽油的重金属污染,增加油茶籽油的微量元素含量,为油茶籽油的加工及品质提升提供思路和创新。本研究采用不同的预处理方式对贵州不同物种及产地的油茶籽进行液压压榨制油,检测分析不同预处理方式及不同压榨阶段制取的油茶籽油微量元素及

重金属含量的差异性和相关性,探究产地、物种及加工工艺对油茶籽油安全和品质的影响规律,以期为贵州的油茶加工提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

油茶果:普通油茶分别采摘于贵州省贵阳市(东经106°44′~106°46′,北纬26°30′~26°34′,由贵州省云关山国有林场提供),贵州省黔南州平塘县平舟镇(东经103°46′~107°15′,北纬25°58′~27°06′,由贵州玉水油茶科技发展有限公司提供),贵州省黔西南州册亨县弼佑镇(东经105°53′~105°59′,北纬24°47′~24°52′,由贵州大亨油茶科技有限公司提供);威宁短柱油茶和西南红山茶采摘于贵州省毕节市威宁彝族回族苗族自治县岔河镇(东经103°43′~103°46′,北纬27°06′~27°09′,由威宁县大寨养殖专业合作社提供)。

油茶籽:在各自成熟期采摘油茶果,并将采摘的新鲜油茶果晾晒后进行人工脱蒲,取油茶籽就近进行低温烘干处理,将油茶籽的水分含量降低到13%以下,用洁净的编织袋进行包装,每个产地不同物种称取2 t并装运到贵州省油茶工程技术研究中心。

硝酸为优级纯。

1.1.2 仪器与设备

LH-426型液压榨油机,山东彩连机械有限公司;CT-C-F2型热风循环烘箱;螺旋绞龙上料机;油茶籽脱壳机,自制;板框过滤机;TH KZ-120型商用智能蒸饭柜;FA1004B型电子天平;iCAP TQ三重四级杆电感耦合等离子体质谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;MWD-620型密闭式智能微波消解仪;101-2型电热鼓风干燥箱。

1.2 试验方法

1.2.1 榨油工艺

采用贵州省油茶工程技术研究中心油茶籽油中试液压生产线对各产地不同物种油茶籽进行压榨制油,工艺流程为油茶籽→预处理→压榨(65 MPa, 1 h)→毛油→过滤→油茶籽油。

1.2.1.1 预处理工艺

烘焙:将油茶籽置于烘盘中,平铺成3~4 cm的厚度,放置烘箱中65℃烘制10 h,取出自然冷却后脱壳。

炒制:将油茶籽倒入预热至 175 ℃ 的炒锅中匀速炒制,1.5 h 后取出,在地上迅速摊开自然冷却后脱壳。

1.2.1.2 压榨工艺

一次压榨:取预处理后的油茶籽仁用 0.074 mm (200 目)滤布包饼后在 65 MPa 压榨 1 h 制取油茶籽油,将毛油直接过滤后即得油茶籽油。

二次压榨:将油茶饼粉碎过 5 mm 筛,按一次压榨工艺制取油茶籽油,作为二榨对照样品;将油茶饼粉碎过 5 mm 筛,平铺在蒸盘中,厚度为 2~3 cm,放置蒸饭柜中 97 ℃ 蒸制 60 min,取出冷却,按一次压榨工艺制取油茶籽油,作为二榨蒸制处理样品。

1.2.2 微量元素及重金属含量的测定

按照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准食品中多元素的测定》第一法测定微量元素及重金属含量。

1.2.3 数据处理与分析

用 SPSS 26.0 软件对各检测数据进行多重比较分析, $P < 0.05$ 表示差异显著, $P > 0.05$ 表示差异不显著。

2 结果与分析

2.1 不同产地及物种油茶籽油微量元素及重金属含量

对烘制处理的油茶籽进行一次压榨制油,测定油茶籽油的微量元素及重金属含量,结果见表 1。

表 1 不同产地及物种油茶籽油的微量元素及重金属含量

mg/kg

元素	普通油茶籽油			威宁短柱油茶籽油	西南红山茶籽油
	贵阳	平塘	册亨		
微量元素					
锰	8.295 ± 0.484d	1.888 ± 0.075b	1.546 ± 0.097ab	2.634 ± 0.027c	1.213 ± 0.047a
锌	1.299 ± 0.038a	2.348 ± 0.061c	2.662 ± 0.213d	1.320 ± 0.085a	1.617 ± 0.044b
铁	3.096 ± 0.117d	2.924 ± 0.116c	1.747 ± 0.046b	3.604 ± 0.043e	0.073 ± 0.010a
铜	0.079 ± 0.006a	0.172 ± 0.016b	0.222 ± 0.011c	0.164 ± 0.010b	0.183 ± 0.017b
硒	ND	ND	ND	ND	ND
重金属					
镍	0.080 ± 0.008a	0.099 ± 0.006ab	0.143 ± 0.016b	0.122 ± 0.007ab	0.288 ± 0.041c
镉	ND	ND	ND	ND	ND
铅	0.009 ± 0.002a	0.041 ± 0.010c	0.059 ± 0.006d	0.023 ± 0.004b	0.026 ± 0.006b
铬	0.348 ± 0.011d	0.364 ± 0.020d	0.257 ± 0.017c	0.135 ± 0.010b	0.039 ± 0.007a
砷	0.006 ± 0.001a	0.013 ± 0.002c	0.004 ± 0.002a	0.009 ± 0.001b	0.005 ± 0.001a

注:同行字母不同表示差异显著($P < 0.05$),ND 表示未检出。下同

由表 1 可见,在各产地的普通油茶籽油中,贵阳普通油茶籽油锰含量最高,达到 8.295 mg/kg,分别为平塘和册亨的 4.39、5.37 倍。锰元素是人体生命必需的一种微量元素,是多种酶活性中心的组成成分,在机体代谢中起着非常重要的作用^[19]。锌、铁、铜含量在各产地之间差异显著($P < 0.05$),其中册亨的锌、铜含量较高,而贵阳的铁含量较高。不同产地的普通油茶籽油的微量元素含量均存在不同程度的差异,可能受油茶林种植区域的土壤、气候、环境等因素的影响。相同产地的威宁短柱油茶籽油和西南红山茶籽油中的铜含量无显著差异($P > 0.05$),但锰、锌、铁含量差异显著($P < 0.05$),其中铁含量相差最大,威宁短柱油茶籽油的铁含量为西南红山茶籽油的 49.37 倍,说明物种也是油茶籽油微量元素含量的影响因素之一。

GB 2762—2017 只对油脂中的重金属铅和砷规定了限量指标,限量均为 0.1 mg/kg,而对其他重金

属元素无限量要求。由表 1 可见,各产地的油茶籽油重金属含量均符合标准要求,但存在不同程度差异。在普通油茶籽油中,册亨的镍和铅含量较高,而平塘的铬和砷含量较高,铅含量在各产地之间存在显著差异($P < 0.05$),镍含量在贵阳和册亨之间存在显著差异($P < 0.05$);贵阳和平塘的铬含量无显著差异($P > 0.05$),均显著高于册亨的。不同产地油茶籽油重金属含量差异性可能与油茶林种植区土壤的重金属污染有关^[20],同时也受农药、化肥的长期施用和环境污染的影响^[21]。相同产地的威宁短柱油茶籽油和西南红山茶籽油铅含量差异不显著($P > 0.05$),而镍、铬、砷含量差异显著($P < 0.05$),这可能与不同物种对不同重金属元素的富集作用不同有关^[22]。普通油茶籽油和威宁短柱油茶籽油的重金属污染水平为铬 > 镍 > 铅 > 砷,而西南红山茶籽油的重金属污染水平为镍 > 铬 > 铅 > 砷,镉在各产地及物种的油茶籽油中均未检出。

2.2 不同预处理油茶籽油的微量元素及重金属含量

选取平塘的油茶籽分别进行烘制和炒制预处理,并进行一次压榨制油,比较不同预处理压榨制取油茶籽油的微量元素及重金属含量的差异,结果见表2。

表2 不同预处理油茶籽油的微量元素

元素	及重金属含量 mg/kg	
	烘制预处理	炒制预处理
微量元素		
锰	1.888 ± 0.075a	2.870 ± 0.084b
锌	2.348 ± 0.061b	2.035 ± 0.112a
铁	2.924 ± 0.116a	11.797 ± 0.380b
铜	0.172 ± 0.016a	0.463 ± 0.057b
硒	ND	ND
重金属		
镍	0.099 ± 0.006a	0.875 ± 0.014b
镉	ND	ND
铅	0.041 ± 0.010a	0.044 ± 0.005a
铬	0.364 ± 0.020a	1.871 ± 0.028b
砷	0.013 ± 0.002a	0.016 ± 0.004a

由表2可见,烘制和炒制预处理的油茶籽油中锰、锌、铁、铜含量差异显著($P < 0.05$)。炒制预处理的油茶籽油锰、铁、铜含量均较烘制预处理的高,特别是铁元素含量,是烘制预处理的4.03倍,可见炒制预处理可较烘制预处理提高油茶籽油微量元素的含量。两种预处理的油茶籽油镍和铬含量有显著差异($P < 0.05$),而铅和砷含量无显著差异($P > 0.05$)。炒制预处理可以增加油茶籽油中的重金属含量,这可能是因为炒制温度较烘制温度高,对油茶籽的组织结构破坏较严重,使迁移到油茶籽油中的重金属元素增多。蒋步云等^[18]研究发现,油茶籽油重金属含量和加工温度有较高的相关性,热榨制取的油茶籽油重金属含量高于冷榨制取的油茶籽油,这与本研究中炒制预处理压榨制取油茶籽油的重金属含量较高的结果一致。

表4 油茶籽油微量元素及重金属含量的相关性

元素	锰	锌	铁	铜	镍	铅	铬	砷
锰	1	-0.683**	0.536**	0.068	-0.299	-0.755**	0.007	0.005
锌		1	-0.456*	0.113	0.273	0.902**	0.193	0.171
铁			1	0.650**	0.246	-0.340	0.514*	0.498*
铜				1	0.450*	0.084	0.532**	0.699**
镍					1	0.384	0.893**	0.485*
铅						1	0.279	0.115
铬							1	0.635**
砷								1

注:**表示在0.01水平(双侧)相关性显著;*表示在0.05水平(双侧)相关性显著。

2.3 不同压榨阶段油茶籽油的微量元素及重金属含量

选取册亨油茶籽进行烘制预处理、一次压榨,并将油茶饼粉碎后进行二次压榨,分析不同压榨阶段油茶籽油中的微量元素及重金属含量,结果见表3。

表3 不同压榨阶段油茶籽油的微量元素

元素	及重金属含量 mg/kg		
	一榨对照	二榨对照	二榨蒸制处理
微量元素			
锰	1.546 ± 0.097a	6.308 ± 0.137b	6.965 ± 0.254b
锌	2.662 ± 0.213c	0.709 ± 0.015a	1.234 ± 0.088b
铁	1.747 ± 0.046a	12.615 ± 0.774b	15.725 ± 0.302c
铜	0.222 ± 0.011b	0.090 ± 0.010a	0.605 ± 0.018c
硒	ND	ND	ND
重金属			
镍	0.143 ± 0.016b	0.091 ± 0.012a	0.108 ± 0.009a
镉	ND	ND	ND
铅	0.059 ± 0.006b	0.013 ± 0.003a	0.011 ± 0.002a
铬	0.257 ± 0.017a	0.379 ± 0.012b	0.464 ± 0.014c
砷	0.004 ± 0.002a	0.005 ± 0.001a	0.014 ± 0.003b

由表3可见,与一榨对照相比,二榨对照的锰和铁含量显著增加($P < 0.05$),分别为一榨对照的4.08倍和7.22倍。粉碎可直接破坏油茶籽仁的组织结构,将油茶饼中锰和铁元素释放出来,进而转移到油茶籽油中。重金属含量方面,二榨对照的镍、铅含量均显著降低($P < 0.05$),砷含量无显著差异($P > 0.05$),而铬含量显著增加($P < 0.05$)。

由表3可见,与二榨对照相比,蒸制处理可以显著增加锌、铁、铜含量($P < 0.05$),说明蒸制处理可以进一步破坏油茶籽仁的组织结构,使其中的微量元素溶出。二榨蒸制处理可显著增加铬和砷含量($P < 0.05$),而对镍和铅含量无显著影响($P > 0.05$)。

2.4 油茶籽油微量元素及重金属含量的相关性

对上述制取的油茶籽油微量元素及重金属含量进行相关性分析,结果见表4。

由表4可见:锰和锌、铅含量有极显著的负相关性,锰和铁含量有极显著的正相关性;锌和铅含量有极显著的正相关性,相关系数达0.902,锌和铁含量有显著的负相关性;铜和铁、铬、砷含量有极显著的正相关性;镍和铬含量有极显著的正相关性,相关系数达0.893,说明镍和铬具有相似的迁移规律;砷和铬含量有极显著的正相关性,砷和铁、镍含量有显著的正相关性,但相关系数不高。

3 结论

不同产地、不同物种和不同加工工艺压榨制取的油茶籽油重金属含量均在国家标准限量范围之内,符合国家标准要求。不同产地及物种的油茶籽油微量元素和重金属含量存在不同程度的差异,从而影响油茶籽油的品质特征。不同的预处理方式对油茶籽油微量元素及重金属含量影响较大,炒制可以显著提高油茶籽油中锰、铁、铜含量($P < 0.05$),但同时也显著增加油茶籽油中的镍、铬含量($P < 0.05$),可能与炒制温度较高有关。不同压榨阶段的油茶籽油微量元素含量具有显著差异($P < 0.05$),油茶饼粉碎后再次压榨可使油茶籽油中的锰和铁含量显著增加($P < 0.05$),且蒸制处理可以显著提升二次压榨油茶籽油中锌、铁、铜含量($P < 0.05$)。相关性分析显示,锰和锌、铅含量有极显著的负相关性,锌和铅含量有极显著的正相关性,镍和铬含量有极显著的正相关性,表明锌和铅、镍和铬具有相似的迁移规律。

参考文献:

[1] 罗扬. 贵州油茶[M]. 贵阳:贵州科技出版社,2014:1.
 [2] 姚小华. 中国油茶品种志[M]. 北京:中国林业出版社,2016:2.
 [3] 邢朝宏,李进伟,金青哲,等. 我国油茶籽的综合利用[J]. 粮油食品科技,2011,19(4):13-16.
 [4] 郭丽,赵锋,吕海鹏,等. 市售山茶油的脂肪酸组成及含量分析[J]. 食品工业,2020,41(5):333-336.
 [5] 谭传波,田华,周刚平,等. 鲜榨山茶油与特级初榨橄榄油营养价值的比较[J]. 中国油脂,2019,44(1):67-69.
 [6] 岳超,喻宁华,李红爱,等. 湖南茶油中脂肪酸及活性成分研究[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(5):1972-1977.
 [7] 叶洲辰,吴友根,于靖,等. 不同产地油茶籽油提取物的抗氧化活性比较分析及其营养评价[J]. 生物技术通报,2019,35(10):80-88.

[8] MONTERRAT - DE LA PAZ S, FERNÁNDEZ - ARCHE M A, BERMÚDEZ B, et al. The sterols isolated from evening primrose oil inhibit human colon adenocarcinoma cell proliferation and induce cell cycle arrest through upregulation of LXR[J]. J Funct Foods, 2015,12:64-69.
 [9] 崔誉蓉,李德芳,鞠宝,等. 四种甘草黄酮类化合物体外抗肿瘤作用研究[J]. 食品科技,2010,35(7):88-92.
 [10] DU L C, WU B L, CHEN J M. Flavonoid triglycosides from the seeds of *Camellia oleifera* Abel[J]. Chin Chem Lett, 2008,19(11):1315-1318.
 [11] 张东生,金青哲,薛雅琳,等. 油茶籽油的营养价值及掺伪鉴定研究进展[J]. 中国油脂,2013,38(8):47-50.
 [12] 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):108-113.
 [13] 王召滢,聂鞞,贺义昌,等. 油茶籽油的提取技术和活性成分研究进展[J]. 南方林业科学,2018,46(5):20-23.
 [14] 郭少海,杜孟浩,罗凡,等. 不同品质油茶籽压榨制油工艺的对比研究[J]. 中国油脂,2018,43(3):13-16.
 [15] YUVARAJA A, ELANGO L, RAMYA P R, et al. Seasonal changes in dissolved trace elements and human health risk in the upper and middle reaches of the Bhavani River, southern India[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2022,29(3):3629-3647.
 [16] 宋亚蕊,刘娟,彭邵锋,等. 富硒油茶籽主要营养成分及富硒油茶籽油的抗氧化活性研究[J]. 中国油脂,2014,39(10):39-44.
 [17] 彭德乾,闫超,吴友根,等. 海南油茶对土壤重金属的富集作用研究[J]. 现代农业科技,2018(21):1-2.
 [18] 蒋步云,柴振林,周侃侃,等. 不同制取工艺下油茶籽与油茶籽油中重金属迁移关系的研究[J]. 中国粮油学报,2019,34(6):81-85.
 [19] 吴茂江. 锰与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2007(6):69-70.
 [20] 屈明华,陈雄弟,倪张林,等. 浙江油茶产地土壤和果实金属元素含量特征[J]. 热带亚热带植物学报,2021,29(3):259-268.
 [21] 余江,黄志勇,陈婷,等. 福建省菜园土壤重金属的含量及其污染评价[J]. 环境化学,2009,28(6):934-939.
 [22] 彭小东,阿丽亚·拜都热拉,刘丽,等. 常见绿化树种对重金属的富集效应评价[J]. 新疆农业科学,2021,58(8):1558-1567.