

冻融破乳方法对水代法提取油茶籽油的影响

王亚娟, 范亚苇, 李 静, 邓泽元

(南昌大学 食品科学与技术国家重点实验室, 南昌 330000)

摘要:为提高水代法提取油茶籽油的提油率,将油茶籽经过脱壳、粉碎、过筛、加水过胶体磨、离心分离得到乳状液,经冻融破乳后离心分离得油茶籽油。以提油率为指标,探究了加热冻融、乙醇冻融、调 pH 冻融、加盐冻融等冻融破乳方法对水代法提取油茶籽油的影响,并通过共聚焦激光扫描显微镜对破乳前后乳状液的微观结构进行了观察。结果表明:乙醇冻融和加盐冻融使油茶籽的提油率降低;调 pH 可提高提油率,在 pH 为 8 时提油率为 92.17%;加热冻融法是最佳的冻融破乳方法,在加热温度 60 °C、加热时间 20 min 条件下,提油率最高,达到 92.57%;加热冻融处理后油滴聚集,粒径明显增大。采用加热冻融法对乳状液进行破乳可有效提高水代法提取油茶籽油的提油率。

关键词:油茶籽油;冻融破乳;加热;pH

中图分类号:TS225.1;TQ644.15 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)03-0008-04

Effects of freeze – thaw demulsification methods on aqueous extraction of oil – tea camellia seed oil

WANG Yajuan, FAN Yawei, LI Jing, DENG Zeyuan

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330000, China)

Abstract: In order to improve the oil extraction rate of oil – tea camellia seed oil by aqueous extraction method, the oil – tea camellia seed was treated by peeling, crushing, sieving, mixing with water through colloid mill and centrifugation to get the emulsion, and the oil – tea camellia seed oil was obtained by centrifugation after freeze – thaw demulsification. With the oil extraction rate as the index, the effects of freeze – thaw demulsification methods, such as heating freeze – thaw, ethanol freeze – thaw, pH adjustment freeze – thaw, salt freeze – thaw, on the extraction of oil – tea camellia seed oil by aqueous extraction method were studied. The microstructure of the emulsion before and after demulsification was observed by confocal laser scanning microscope. The results showed that ethanol freeze – thaw and salt freeze – thaw reduced the oil extraction rate. The oil extraction rate increased by adjusting pH, and it was 92.17% at pH 8. Heating freeze – thaw was the best method of freeze – thaw demulsification. Under heating temperature 60 °C and heating time 20 min, the oil extraction rate was the highest, reaching 92.57%. After heating freeze – thaw, the oil droplets gathered and its particle size increased significantly. Demulsification of emulsion by heating freeze – thaw method can effectively increase the oil extraction rate of oil – tea camellia seed oil by aqueous extraction method.

Key words: oil – tea camellia seed oil; freeze – thaw demulsification; heating; pH

收稿日期:2021-12-29;修回日期:2022-10-21

基金项目:国家自然科学基金(31560464);南昌市科技局项目([2012]80号农业支撑1-1)

作者简介:王亚娟(1995),女,在读硕士,研究方向为油脂加工(E-mail)2191296730@qq.com。

通信作者:邓泽元,教授,博士生导师(E-mail)dengzy@ncu.edu.cn。

油茶,也称山茶,与橄榄油、油棕、椰子并称为世界四大木本油料植物。油茶籽油是以油茶籽为原料制得的无色或淡黄色的油状液体,富含茶多酚、山茶皂苷、角鲨烯等多种营养物质^[1],同时其不饱和脂肪酸含量丰富,可高达 90%,其中油酸含量 75% ~ 83%,亚油酸含量 7.4% ~ 13.0%^[2],具有较高的营养价值,享有“油中珍品”之美誉,是一种高级食用油。

油茶籽油的提取方法有压榨法、溶剂浸出法、水酶法、超临界萃取法、水代法等^[3]。其中压榨法和溶剂浸出法是目前油茶籽油的工业化提取方法。压榨法存在饼残油率高^[4-6]的缺点;溶剂浸出法存在溶剂残留、环境污染等问题^[7-8];水酶法存在酶用量过大导致成本过高等问题;超临界萃取法设备投资较高^[9]。油茶籽仁含油率高达35%~60%^[1],属于软质油料。采用水代法提取油茶籽油,具有提取工艺简单、绿色环保、油品质高等优点。郭玉宝等^[10]研究确定水代法提取油茶籽油的最佳工艺条件为提取温度75℃、提取时间150 min、水料比4.5:1、pH 9.0,在此条件下提油率为80.28%。油茶籽中含有强表面活性的茶皂苷,另外,还含有蛋白质、多糖等成分,导致水代法提油过程中容易产生乳化,使提油率降低^[11]。因此,破乳是解决水代法提油率低的关键。

目前,对乳状液破乳的方法已有较多的报道。其中,冻融破乳是目前实验室广泛使用的一种破乳方法。龙俊敏^[12]利用水乳化萃取结合冻融破乳提取油茶籽油,提油率达到91.3%。冻融破乳的原因是相转变,相转变是其连续相和分散相发生逆转的过程,该过程受多种因素的影响,比如温度、离子强度、乳化条件、表面活性剂的组成等。因此,探究冻融破乳法与其他辅助方法联用对提油率的影响具有一定的科学意义。

本文将加热、加乙醇、调pH、加盐与冻融破乳法相结合,对水代法提取油茶籽油过程中所形成的乳状液进行破乳研究,以期水代法提取油茶籽油提供科学借鉴。

1 材料与方法

1.1 实验材料

油茶籽,江西绿源油脂实业有限公司。无水乙醇,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钠、浓盐酸,分析纯,国药化学试剂有限公司;氯化钾、氯化铝、氯化钠、氯化钙,分析纯,西陇科学股份有限公司。

JMS-50胶体磨,廊坊通用机械制造有限公司;SXT-06型索氏提取器,上海洪纪仪器设备有限公司;HH-S11型电热恒温水浴锅,北京医用离心

机厂;Anke TDL-5-A低速大容量离心机,上海安亭科学仪器厂;AR1140电子分析天平,美国奥豪斯贸易公司;冰箱,海尔集团;pH计,上海仪电科学仪器有限公司;Zeiss LSM710共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)。

1.2 实验方法

1.2.1 乳状液的制备

将油茶籽脱壳、粉碎、过筛后得到油茶籽粉,将油茶籽粉与蒸馏水按1:3的比例混合,升温到70℃,搅拌均匀后放入胶体磨中进行湿法超微粉碎,得到乳浊液。将乳浊液静置2 h后,以4 500 r/min的转速离心15 min,上层为油茶籽油-蛋白质-水乳液相(乳状液层),中间层为水相,下层为重固相。收集乳状液层进行下一步实验。

1.2.2 冻融破乳提取油茶籽油

将乳状液置于-18℃冰箱中冷冻12 h,在50℃下解冻20 min,以4 500 r/min的转速离心15 min,取出清油层,得到油茶籽油。参照GB 5009.6—2016方法测定油茶籽含油率,以提取得到的油茶籽油质量与油茶籽中油脂质量的比值计算提油率。

1.2.3 乳状液的微观结构分析

参照文献^[13]的方法,采用CLSM对破乳前后乳状液的微观结构进行观察。将0.5 μL 0.2%的尼罗红溶液(激发波长543 nm)添加到0.5 mL稀释的乳状液样品中(稀释20倍),混合均匀,制片后立即进行观察。

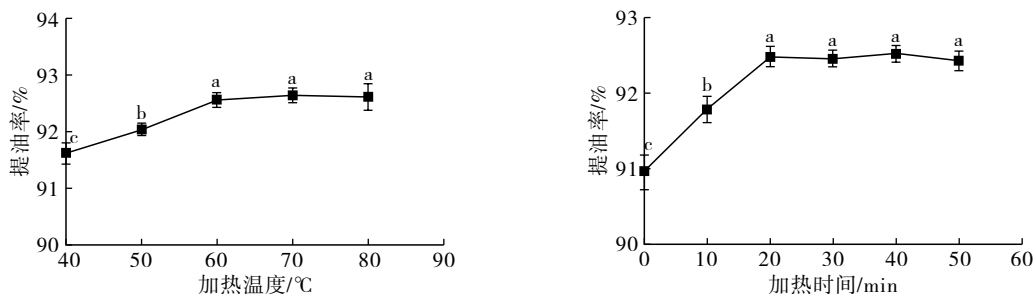
1.2.4 数据统计分析

每个实验均重复3次,结果表示为“平均值±标准偏差”。采用SPSS数据分析软件对所获取的数据进行统计分析,并对数据进行ANOVA差异显著性分析,采用Origin 8.0软件作图。

2 结果与分析

2.1 加热冻融对提油率的影响

将乳状液分别在40、50、60、70、80℃下加热20 min或分别在60℃下加热10、20、30、40、50 min后,按1.2.2方法提取油茶籽油,考察加热温度和加热时间对提油率的影响,结果见图1。



注:图中不同字母表示提油率具有显著差异($p < 0.05$)。下同

图1 加热温度和加热时间对提油率的影响

由图1可知,加热处理可以有效提高油茶籽的提油率,随着加热温度的升高和加热时间的延长,提油率明显增加,在加热温度 60 °C、加热时间 20 min 时提油率最高,达到 92.57%。加热处理可以加快乳状液中粒子的布朗运动,降低乳状液的黏度,缩短油滴间的距离,使得在冷冻过程中形成的脂肪晶体可以有效刺穿界面包裹油滴的蛋白膜,从而引起油滴的聚集,提高提油率^[14-15]。同时,加热也可能导致界面膜的蛋白质变性,从而释放油滴,提高提油率。

2.2 乙醇冻融对提油率的影响

在乳状液中加入无水乙醇,添加量分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL/g (以乳状液质量计),涡旋 3 min 后,按 1.2.2 方法提取油茶籽油,考察乙醇添加量对提油率的影响,结果见图 2。

由图 2 可知,乙醇的添加明显降低了油茶籽的提油率,随着乙醇添加量的增加,提油率降低,这可能是因为加入乙醇使乳状液凝固点降低,减少了冰晶的生

成量,提高了乳状液的冻融稳定性,因此提油率降低。

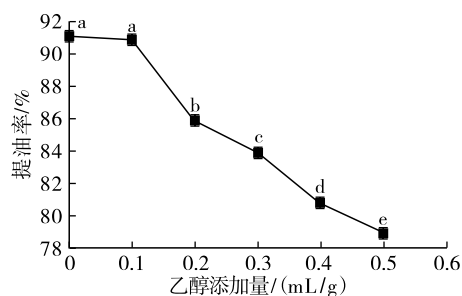


图 2 乙醇添加量对提油率的影响

2.3 加盐冻融对提油率的影响

按盐添加量为 3% (以乳状液质量计),在乳状液中加入不同种类的盐,混合均匀,或按添加量分别为 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%,在乳状液中加入氯化钾,混合均匀,再按 1.2.2 方法提取油茶籽油,考察盐离子种类及氯化钾添加量对提油率的影响,结果见图 3。

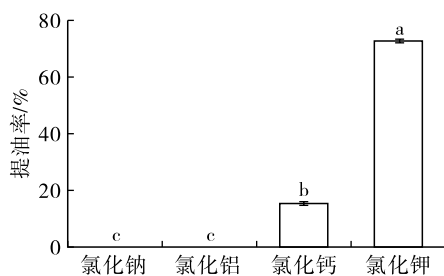


图 3 盐离子种类及氯化钾添加量对提油率的影响

由图 3 可知,氯化钠、氯化铝和氯化钙显著降低了油茶籽的提油率,这可能是由于 Na^+ 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 结合水的作用减缓了结晶速率,增大了水相的过冷度,未冻结的盐离子浓缩液也起到了保护界面的作用,另外,盐离子还会使乳状液中的蛋白质在界面上排布更加紧密,增加界面膜的强度,增加乳状液的稳定性^[16-17]。当氯化钾添加量在 5% 和 7% 时,提油率最高,但是相比对照组(未添加氯化钾),无显著差异。钾离子虽然可以促使界面蛋白质分子间产生交联,但是交联的形成也截留了大量的油脂,使得在冷冻过程中形成的脂肪晶体无法刺穿油滴间的界面膜,从而降低了提油率^[18]。本研究中,随氯化钾添加量的增加,提油率呈波动变化,原因有待进一步分析。

2.4 调 pH 冻融对提油率的影响

用 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 NaOH 分别调节乳状液的 pH 为 4、5、6、7、8、9,混合均匀,再按 1.2.2 方法提取油茶籽油,考察 pH 对提油率的影响,结果见图 4。

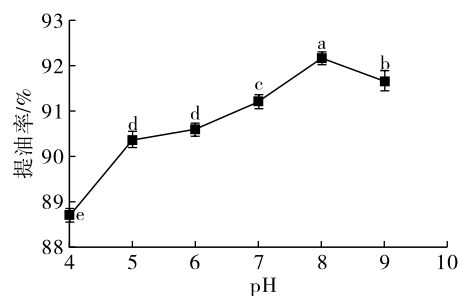
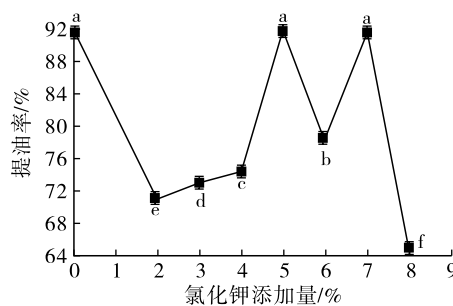


图 4 pH 对提油率的影响

由图 4 可知,pH 对油茶籽的提油率有显著影响,随着 pH 的增大,提油率呈先增大后降低的趋势,这可能是因为,在冷冻过程中,释放的油滴发生结晶,从而刺穿未被破坏的界面膜,释放油滴,提高了提油率^[19]。当 pH 为 8 时,油茶籽的提油率最高,为 92.17%。

2.5 破乳前后乳状液微观结构的变化

用尼罗红分别对破乳前后的乳状液染色后,通过 CLSM 观察乳状液的微观结构,结果见图 5。

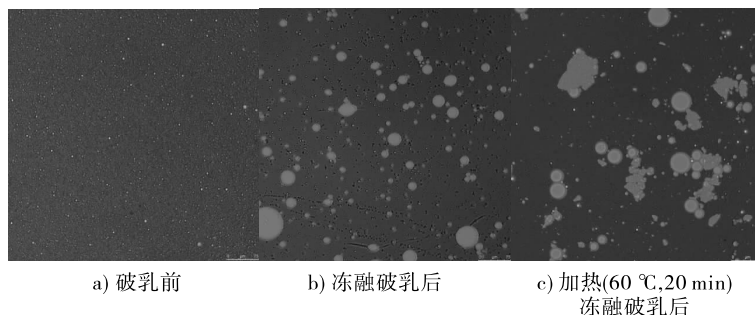


图5 破乳前后乳状液的微观结构

由图5可知,破乳前的乳状液中小油滴分布均匀,呈分散状态,冻融处理后,脂肪球增大,并且聚集成较大的油滴,经过加热冻融处理后的乳状液,油滴进一步聚集,粒径明显增大。这表明温度的变化导致了乳状液中界面蛋白质变性,蛋白膜破裂,使得油滴释放、聚集。

3 结论

(1)在水代法提取油茶籽油过程中,对比不同冻融破乳方法的提油效果。结果表明:加热冻融法的效果最好,在加热温度60℃、加热时间20 min时提油率可达92.57%;乙醇冻融法和加盐冻融法相比对照组均降低了提油率;调pH冻融法在pH为8时,提油率达到92.17%,但是可能有试剂残留,污染环境。因此,最佳冻融破乳工艺为加热冻融破乳。

(2)通过共聚焦激光扫描显微镜对破乳前后乳状液的微观结构进行观察发现,破乳处理后油滴的粒径明显增大,油滴间发生了聚集,温度的变化是提高油茶籽提油率的关键。

参考文献:

[1] 周素梅,王强.我国茶籽资源的开发利用及前景分析[J].中国食物与营养,2004(3):13-16.
 [2] 吴雪辉,黄永芳,谢治芳.茶油的保健功能作用及开发前景[J].食品科技,2005(8):94-96.
 [3] 马力,陈永忠,陈隆升.茶油不同提取方法的比较分析[J].农产品加工:学刊,2010(11):11-13.
 [4] 姜建国,吴群,山长柱,等.油茶籽低温冷榨制油工艺实践[J].粮食与食品工业,2008,15(4):17-18.
 [5] 谢蓝华,周春灵,李伟云,等.热榨法和冷榨法制取茶油的品质差异及其在护肤美容上的应用研究[J].农产品加工:学刊,2010(7):58-61.
 [6] 金超,彭昕,侍银宝,等.制油及精炼工艺对茶油中苯并(a)芘的影响[J].食品与机械,2013,29(6):30-33.

[7] 方伟,赵国志,李子明,等.油脂浸出技术与管理的进步[J].中国油脂,2002,27(1):7-13.
 [8] 赵国志,刘喜亮,刘智锋.油脂浸出的新溶剂与新工艺[J].粮油食品科技,2005,13(6):16-18.
 [9] 郭华,周建平,廖晓燕.油茶籽的细胞形态和成分及水酶法提取工艺[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2007,33(1):83-86.
 [10] 郭玉宝,汤斌,裘爱泳,等.水代法从油茶籽中提取茶油的工艺[J].农业工程学报,2008(9):249-252.
 [11] 杨建远.水法提取茶油过程中天然组分化机制及破乳提油技术的研究[D].南昌:南昌大学,2019.
 [12] 龙俊敏.水乳化萃取与破乳化释放组合提取茶籽油工艺研究[D].南昌:南昌大学,2013.
 [13] ZHANG B, GUO X N, ZHU K X, et al. Improvement of emulsifying properties of oat protein isolate - dextran conjugates by glycation[J]. Carbohydr Polym, 2015, 127: 168-175.
 [14] 王瑛瑶,王璋.水酶法从花生中提取油与水解蛋白的研究[J].食品与机械,2005,21(3):17-20,23.
 [15] 刘媛媛.水媒法提取葵花籽油与蛋白质[D].江苏无锡:江南大学,2016.
 [16] 林畅.冷冻解冻法破除油包水型乳状液的研究[D].辽宁大连:大连理工大学,2007.
 [17] ARONSON M P, PETKO M F. Highly concentrated water - in - oil emulsions; influence of electrolyte on their properties and stability[J]. J Colloid Interf Sci, 1993, 159(1):134-149.
 [18] ARFAT Y A, BENJAKUL S. Impact of zinc salts on heat - induced aggregation of natural actomyosin from yellow stripe trevally[J]. Food Chem, 2012, 135(4):2721-2727.
 [19] 肖丽飞.油茶籽油的乳化与破乳技术研究[D].长沙:湖南农业大学,2015.