

## 不同工艺山茶油在储藏过程中品质变化

曾晶<sup>1</sup>, 王卫飞<sup>2</sup>, 陈莹<sup>1</sup>, 刘莹<sup>1</sup>, 戚穗坚<sup>1</sup>, 杨博<sup>3</sup>, 王永华<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 广州 510610; 3. 华南理工大学生物科学与工程学院, 广州 510006)

**摘要:**旨在为山茶油的加工和储藏提供参考, 采用 Schaal 烘箱法对 4 种工艺山茶油加速氧化, 测定山茶油在储藏过程中酸值、过氧化值、*p*-茴香胺值、脂肪酸、甘油酯以及脂质伴随物的变化情况, 并对山茶油质量指标与脂质伴随物进行 Pearson 相关性分析。结果表明: 4 种工艺山茶油在储藏过程中的酸值略微升高, 上升为初始值的 1.09 ~ 2.60 倍; 过氧化值、*p*-茴香胺值迅速上升, 分别上升为初始值的 10.31 ~ 16.49 倍和 3.06 ~ 4.43 倍;  $\alpha$ -生育酚含量大幅度下降, 损失率为 96.19% ~ 100.00%, 而角鲨烯、植物甾醇含量下降幅度不大, 损失率分别为 14.71% ~ 51.79% 和 4.96% ~ 19.49%, 其中浸出-精炼山茶油的脂质伴随物含量最低, 损失较多; 由 Pearson 相关性分析可知, 山茶油的质量指标(酸值、过氧化值、*p*-茴香胺值)与其  $\alpha$ -生育酚含量呈显著或极显著负相关。综上, 不同工艺山茶油的品质和营养价值在储藏过程中均明显下降, 浸出-精炼山茶油的储藏稳定性不如压榨山茶油。

**关键词:**山茶油; 加工工艺; 储藏稳定性; 加速氧化; 品质

中图分类号: TS225.1; TS224.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)11-0008-07

### Quality changes of oil-tea camellia seed oil with different processing techniques during storage

ZENG Jing<sup>1</sup>, WANG Weifei<sup>2</sup>, CHEN Ying<sup>1</sup>, LIU Xuan<sup>1</sup>, QI Suijian<sup>1</sup>,  
YANG Bo<sup>3</sup>, WANG Yonghua<sup>1</sup>

(1. College of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Sericultural and Agri-food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510610, China; 3. School of Bioscience and Bioengineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** In order to provide reference for the processing and storage of oil-tea camellia seed oil, the Schaal oven method was used to accelerate the oxidation of oil-tea camellia seed oil prepared with four processing techniques, and the changes of acid value, peroxide value, *p*-anisidine value, fatty acid, glyceride and lipid concomitants were measured. In addition, Pearson correlation analysis was performed on the quality indexes of oil-tea camellia seed oil and lipid concomitants. The results showed that the acid value of oil-tea camellia seed oil with different processing techniques increased slightly during the storage process, rising to 1.09-2.60

收稿日期: 2022-07-26; 修回日期: 2023-07-23

基金项目: 国家重点研发项目(2019YFD1002403); 国家自然科学基金重点项目(31930084); 中国杰出青年学者(31725022); 中国农业研究系统(CARS-18-ZJ0503); 广东省科技计划项目(2019A050503002); 佛山市南海区“南海人才计划”创业团队(201811070001)

作者简介: 曾晶(1999), 女, 硕士研究生, 研究方向为油脂化学(E-mail) 1444545382@qq.com。

通信作者: 王永华, 教授, 博士(E-mail) yonghuaw@scut.edu.cn。

times of the initial value; while the peroxide value and *p*-anisidine value increased rapidly, rising to 10.31-16.49 times, 3.06-4.43 times of the initial value, respectively. At the same time, the content of  $\alpha$ -tocopherol decreased significantly, with a loss rate of 96.19% - 100.00%; while the content of squalene and phytosterol decreased slightly, with a loss rate of 14.71% - 51.79% and 4.96% - 19.49%, respectively. The lipid concomitants

content of the leached - refined oil - tea camellia seed oil was the lowest with significant loss. In addition, the Pearson correlation analysis showed that the quality indexes (acid value, peroxide value and  $p$  - anisidine value) of oil - tea camellia seed oil were strongly negatively correlated with its  $\alpha$  - tocopherol content. Overall, the quality and nutritional value of oil - tea camellia seed oil with different processing techniques decreased significantly during storage, and the storage stability of leached - refined oil - tea camellia seed oil was not as good as that of pressed oil - tea camellia seed oil.

**Key words:** oil - tea camellia seed oil; processing technology; storage stability; accelerated oxidation; quality

山茶油 (*Camellia oleifera*) 又称油茶籽油, 是我国特有的木本油脂, 与橄榄油、棕榈油、椰子油并称为世界四大木本油脂<sup>[1]</sup>。山茶油中单不饱和脂肪酸含量高, 具有“东方橄榄油”的美称。山茶油含有生育酚、角鲨烯、茶多酚等多种活性物质, 具有预防心血管疾病、抗氧化、抗炎、护肝、抗肿瘤等功能<sup>[2]</sup>。

山茶油加工工艺主要为压榨法和浸出法, 这两种方法因成本低、易操作等优点在工业生产中应用广泛。此外, 水酶法、超临界萃取等工艺由于成本较高, 操作难度大, 限制了其在工业生产中的应用<sup>[3]</sup>。压榨法是通过机械压榨提取粗山茶油, 再通过沉降、过滤和离心进行澄清, 最终得到可食用的山茶油<sup>[4]</sup>。浸出法则是通过有机溶剂浸提油茶籽预榨饼, 再通过脱胶、中和、脱色、脱臭、冬化(分提)等一系列精炼加工制成成品山茶油<sup>[5]</sup>。精炼过程中可有效去除一些不需要的成分, 如极性脂质(磷脂)、游离脂肪酸、蜡、氧化产物和金属离子<sup>[6]</sup>; 但同时也去除了一些具有促进健康作用的生物活性物质, 包括生育酚、植物甾醇等<sup>[7]</sup>。研究表明, 油脂经过精炼后,  $\alpha$  - 生育酚、多酚化合物、角鲨烯含量分别损失了 68.50%、34.78% 和 60.98%<sup>[8-9]</sup>。因此, 由于加工工艺的差异, 压榨和浸出 - 精炼山茶油的化学成分不同, 从而造成压榨和浸出 - 精炼山茶油之间品质差异较大。

油脂在储藏过程中容易发生氧化降解, 不仅造成油脂理化性质改变、营养价值下降及感官品质发生劣变, 降低油脂的经济价值; 而且油脂氧化产生的自由基和氧化产物对人体健康有害, 从而降低油脂的安全性<sup>[10]</sup>。油脂的储藏稳定性除与温度、含水量、氮气浓度<sup>[11]</sup>等环境因素有关外, 还与油脂中的微量成分(如生育酚、植物甾醇、酚类化合物、类胡萝卜素等<sup>[12-14]</sup>)有关。因此, 不同工艺油脂由于微量成分的不同导致其在储藏过程中的品质变化存在差异。现有研究还没有系统地报道压榨山茶油和浸出 - 精炼山茶油在加工储藏过程中的品质变化

情况。

本研究从提高山茶油经济价值角度出发, 研究市售不同工艺山茶油在储藏过程中的品质变化, 期为山茶油的加工和储藏提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

37 种脂肪酸甲酯混合标准品、生育酚标准品 ( $\alpha$  - 生育酚、 $\delta$  - 生育酚和  $\gamma$  - 生育酚, 纯度 > 95%)、角鲨烯标准品(纯度 > 98%)、 $5\alpha$  - 胆甾烷醇标准品(纯度 > 98%), 上海安谱科技有限公司; 正己烷、甲醇、异丙醇, 上海阿拉丁生化科技有限公司; 低温压榨山茶油、热榨山茶油、鲜榨山茶油和浸出 - 精炼山茶油, 购自当地超市。

涡旋振荡仪; 水浴锅; 烘箱; 7890A GC - PID 氢火焰离子检测器, 安捷伦科技(中国)有限公司; Waters 2695 高效液相色谱仪、Waters 2414 高效液相色谱仪, 美国 Waters 公司; 岛津 TQ8050 气相色谱质谱联用仪。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 储藏实验

采用 Schaal 烘箱法评估不同工艺山茶油样品在储藏过程中的品质变化。取 500 mL 不同工艺的山茶油于 500 mL 玻璃瓶中, 盖上瓶盖, 置于  $(62 \pm 1)^\circ\text{C}$  的高温实验箱中加速氧化, 每 24 h 摇晃 1 次, 每 3 d 进行取样, 每次取样 3 g, 置于棕色瓶中, 并于  $-20^\circ\text{C}$  保存。

#### 1.2.2 质量指标的测定

酸值的测定, 参照 GB 5009. 229—2016; 过氧化值的测定, 参照 GB 5009. 227—2016;  $p$  - 茴香胺值的测定, 参照 GB/T 24304—2009。

#### 1.2.3 脂肪酸组成的测定

脂肪酸组成的测定参照 GB 5009. 168—2016 并稍作修改。取 60 mg 油样, 用 4 mL 异辛烷溶解, 然后加入 200  $\mu\text{L}$  20 mol/L 氢氧化钾甲醇溶液, 混合均匀后, 静置 10 min。加入约 1 g 硫酸氢钠, 去除多余

水分。采用 GC - FID 对样品中脂肪酸组成进行分析。GC - FID 条件: CP Sil - 88 色谱柱(60 m × 0.20 mm × 0.25 μm), 进样口温度 260 °C, 检测器温度 280 °C; 空气流量 400 mL/min, 氢气流量 30 mL/min, 柱流量 0.5 mL/min; 升温程序为初温 180 °C, 保持 5 min, 以 2 °C/min 升温到 220 °C, 再以 5 °C/min 升温到 240 °C 并保持 10 min。

#### 1.2.4 甘油酯组成的测定

取 30 μL 油样, 用 970 μL 正己烷 - 异丙醇 - 甲酸(体积比 21:1:0.003) 溶液溶解并充分混匀, 经 0.22 μm 有机滤膜过滤后采用 HPLC(配示差折光检测器) 分析。HPLC 条件: Waters Luna 硅胶柱(4.6 mm × 250 mm × 5 μm), 柱温 30 °C, 流动相为正己烷 - 异丙醇 - 甲酸(体积比 21:1:0.003), 流速 1 mL/min, 进样量 10 μL。采用峰面积归一化法定量。

#### 1.2.5 生育酚、角鲨烯含量的测定

称取 200 mg 油样, 加入 1% TBHQ, 再加入 3 mL 0.5 mol/L 氢氧化钠 - 乙醇溶液, 涡旋振荡 30 s, 于 70 °C 皂化 40 min, 每 5 min 摇晃 1 次。皂化结束后, 冷却至室温, 加入 2 mL 水和 3 mL 正己烷, 涡旋振荡 30 s, 吸取上清。重复上述操作 3 次, 合并上清, 氮吹至干。用 1 mL 甲醇 - 异丙醇(体积比 1:1) 溶液复溶, 经 0.22 μm 有机滤膜过滤后采用 HPLC 分析。HPLC 条件: Waters Sun Fire C18 反相色谱柱(4.6 mm × 250 mm × 5 μm), 柱温 30 °C, 流动相为甲醇 - 异丙醇(体积比 9:1), 流速 1 mL/min, 进样量 10 μL, 205 nm 和 296 nm 双波长检测。采用峰面积归一化法定量。

#### 1.2.6 植物甾醇含量的测定

称取 200 mg 油样, 加入 1% TBHQ, 再加入 200 μL 0.5 mg/mL 内标(5α - 胆甾烷醇), 皂化步骤同 1.2.5。皂化反应后加入 200 μL 硅烷化试剂(BSTFA - TMCS, 体积比 99:1), 于 70 °C 加热反应 40 min, 氮吹至干, 用适量正己烷复溶, 采用 GC - MS 分析。GC 条件: Rxt - 5 MS 毛细管色谱柱(0.20 mm × 60 m × 0.25 μm); 检测器和进样口温度均为 280 °C; 升温程度为初温 150 °C, 保持 0.5 min, 以 10 °C/min 升温到 300 °C, 保持 12 min; 载气为 99.99% 氦气; 分流比 1:20; 载气流速 1.82 mL; 进样量 1 μL。MS 条件: 离子源温度 230 °C, 传输线温度 280 °C, 离子化模式为 EI, 分子离子碎片扫描范围(m/z) 50 ~ 550。

#### 1.2.7 数据统计分析

所有数据重复测定 3 次, 结果以“平均值 ± 标

准差”表示, 采用 Excel 2016、IBM、SPSS 24 和 Origin 2022 软件对数据进行分析和处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 储藏过程中山茶油质量指标的变化

#### 2.1.1 酸值的变化

4 种工艺山茶油在储藏过程中酸值的变化如图 1 所示。

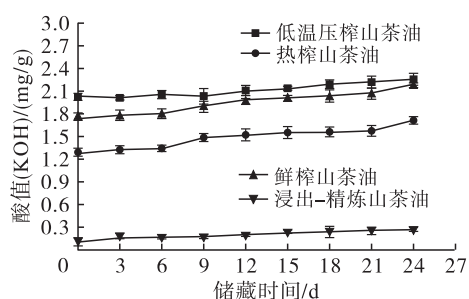


图 1 4 种工艺山茶油在储藏过程中酸值的变化

由图 1 可以看出, 在储藏过程中, 4 种工艺山茶油的酸值均略微上升。其中: 浸出 - 精炼山茶油的酸值(KOH) 增长率最大, 从 0.10 mg/g 上升到 0.26 mg/g, 增长率为 160%; 而低温压榨、鲜榨和热榨山茶油储藏 24 d 时酸值(KOH) 分别为 2.25、2.18 mg/g 和 1.71 mg/g, 增长率分别为 10.85%、34.04%、25.36%。加工工艺是造成 4 种山茶油酸值差异的主要原因。低温压榨山茶油初始酸值最高, 但低温压榨工艺保留了更多的生物活性成分, 导致其在储藏过程中的酸值增长率较低; 而浸出 - 精炼山茶油初始酸值最低, 但精炼过程活性成分损失多, 使其在储藏过程中的酸值增长率最高。

#### 2.1.2 过氧化值的变化

4 种工艺山茶油在储藏过程中过氧化值的变化如图 2 所示。

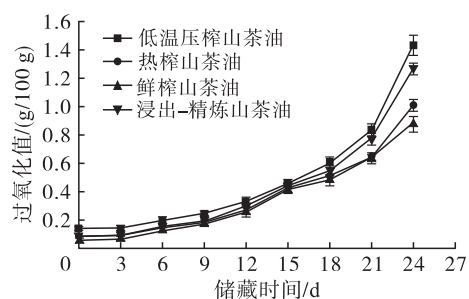


图 2 4 种工艺山茶油在储藏过程中过氧化值的变化

由图 2 可以看出, 鲜榨山茶油的初始过氧化值最低, 为 0.057 g/100 g, 浸出 - 精炼山茶油和热榨山茶油的初始过氧化值无显著差异, 分别为 0.077 g/100 g 和 0.078 g/100 g, 低温压榨山茶油的初始过氧化值最高。4 种工艺山茶油的过氧化值均随储藏时间的延长而快速上升, 储藏时间在 12 d 时, 4 种山茶油的过

氧化值均超过国标限量( $\leq 0.25$  g/100 g),储藏时间在 24 d 时,浸出-精炼山茶油的过氧化值涨幅最大,从 0.077 g/100 g 增加到 1.270 g/100 g,增长 15.49 倍,而低温压榨、热榨、鲜榨山茶油过氧化值分别上升为初始值的 10.31、12.90、15.54 倍。

### 2.1.3 $p$ -茴香胺值的变化

$p$ -茴香胺值反映了油脂中醛、酮、醌类等二级氧化产物的多少,是植物油深度氧化的重要指标之一。图 3 显示了 4 种工艺山茶油在储藏过程中  $p$ -茴香胺值的变化情况。

由图 3 可以看出,4 种工艺山茶油的  $p$ -茴香胺值均随着储藏时间的延长而快速上升。这是因为山茶油在储藏过程中,受温度、光照、氧气等条件的影响,一级氧化产物氢过氧化物会进一步氧化形成醛、酮、醌类等二级氧化产物,从而导致山茶油  $p$ -茴香

胺值的升高。储藏时间在 24 d 时,低温压榨、热榨、鲜榨、浸出-精炼山茶油的  $p$ -茴香胺值分别上升为初始的 3.06、4.43、4.40、4.20 倍。

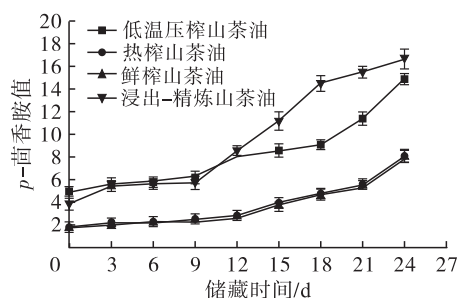


图 3 4 种工艺山茶油在储藏过程中  $p$ -茴香胺值的变化

## 2.2 储藏过程中山茶油脂肪酸组成的变化

4 种工艺山茶油在储藏过程中脂肪酸组成及含量变化如表 1 所示。

表 1 4 种工艺山茶油在储藏过程中脂肪酸组成及含量变化

脂肪酸	低温压榨山茶油		热榨山茶油		鲜榨山茶油		浸出-精炼山茶油		%
	0 d	24 d	0 d	24 d	0 d	24 d	0 d	24 d	
C16:0	9.28 ± 0.26	9.61 ± 0.01	9.32 ± 0.20	9.59 ± 0.02	9.18 ± 0.40	8.86 ± 0.41	8.32 ± 0.09	8.66 ± 0.36	
C18:0	1.88 ± 0.07	2.15 ± 0.08	2.15 ± 0.17	2.09 ± 0.01	2.32 ± 0.31	2.41 ± 0.12	2.19 ± 0.07	2.33 ± 0.10	
C18:1	79.15 ± 0.27	79.04 ± 0.16	77.70 ± 0.48	77.48 ± 0.19	77.29 ± 0.44	77.92 ± 0.36	78.01 ± 0.51	78.17 ± 0.73	
C18:2	8.50 ± 0.26	8.45 ± 0.19	9.59 ± 0.59	9.61 ± 0.04	9.99 ± 0.25	9.66 ± 0.17	10.03 ± 0.19	9.43 ± 0.10	
C18:3	0.80 ± 0.04	0.68 ± 0.02	0.85 ± 0.08	0.92 ± 0.01	0.89 ± 0.09	0.82 ± 0.13	0.69 ± 0.02	0.77 ± 0.11	
其他	0.43 ± 0.35	0.03 ± 0.03	0.39 ± 0.42	0.32 ± 0.24	0.33 ± 0.12	0.34 ± 0.26	0.75 ± 0.32	0.64 ± 0.28	

注: C16:0 为棕榈酸, C18:0 为硬脂酸, C18:1 为油酸, C18:2 为亚油酸, C18:3 为亚麻酸; 经独立样本  $t$  检验, 山茶油脂肪酸组成在储藏过程中均无显著性差异 ( $p < 0.05$ )

由表 1 可以看出, 山茶油是一种高油酸植物油, 油酸含量高达 77.29% ~ 79.15%, 山茶油主要脂肪酸还包括亚油酸 (8.45% ~ 10.03%)、棕榈酸 (8.32% ~ 9.61%)、硬脂酸 (1.88% ~ 2.41%)、亚麻酸 (0.68% ~ 0.92%)。柯城<sup>[2]</sup> 研究报道了山茶油中油酸含量为 75.03% ~ 86.91%, 亚油酸含量为 8.05% ~ 10.50%, 亚麻酸含量为 0.51% ~ 0.87%, 棕榈酸含量为 8.03% ~ 11.73%, 其脂肪酸含量范

围与本研究一致。经独立样本  $t$  检验, 山茶油脂肪酸组成在储藏过程中均无显著性差异 ( $p > 0.05$ )。任静<sup>[15]</sup> 研究发现, 元宝枫油的脂肪酸组成在储藏过程中无显著变化, 与本研究结果一致。

## 2.3 储藏过程中山茶油甘油酯组成的变化

4 种工艺山茶油在储藏过程中甘油酯组成及含量变化如表 2 所示。

表 2 4 种工艺山茶油在储藏过程中甘油酯组成及含量变化

项目	低温压榨山茶油		热榨山茶油		鲜榨山茶油		浸出-精炼山茶油		%
	0 d	24 d	0 d	24 d	0 d	24 d	0 d	24 d	
TAG	98.07 ± 0.24	96.46 ± 0.71	97.74 ± 0.21	97.41 ± 0.34	97.83 ± 0.27	97.62 ± 0.59	98.23 ± 0.11	97.28 ± 0.45	
1,2-DAG	0.67 ± 0.12	1.61 ± 0.18	0.71 ± 0.10	1.10 ± 0.51	0.58 ± 0.06	0.78 ± 0.40	0.30 ± 0.23	1.19 ± 0.57	
1,3-DAG	0.96 ± 0.14	1.54 ± 0.38	1.35 ± 0.13	1.26 ± 0.25	1.38 ± 0.22	1.35 ± 0.22	1.25 ± 0.11	1.39 ± 0.16	
FFA	0.29 ± 0.06	0.38 ± 0.16	0.21 ± 0.12	0.23 ± 0.08	0.18 ± 0.03	0.15 ± 0.12	0.21 ± 0.14	0.14 ± 0.06	

注: TAG 为甘油三酯, 1,2-DAG 为 1,2-甘油二酯, 1,3-DAG 为 1,3-甘油二酯, FFA 为游离脂肪酸; 经独立样本  $t$  检验, 山茶油甘油酯组成在储藏过程中均无显著性差异 ( $p < 0.05$ )

由表 2 可以看出, 山茶油中甘油酯主要以甘油三酯 (TAG) 形式存在, 其含量高达 96.46% ~ 98.23%。此外, 还有少量的 1,2-甘油二酯 (1,2-

DAG)、1,3-甘油二酯 (1,3-DAG) 和游离脂肪酸 (FFA), 含量分别为 0.30% ~ 1.61%、0.96% ~ 1.54% 和 0.14% ~ 0.38%。经独立样本  $t$  检验, 山

茶油甘油酯组成在储藏过程中均无显著性差异 ( $p > 0.05$ )。

## 2.4 储藏过程中山茶油脂质伴随物的变化

### 2.4.1 $\alpha$ -生育酚含量的变化

生育酚作为山茶油中存在的天然抗氧化剂,在 山茶油加速氧化过程中充当了重要的抗氧化剂作用。生育酚具有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  等多种同分异构体,其中以  $\alpha$ -生育酚活性最强<sup>[16]</sup>。山茶油中的生育酚主要以  $\alpha$ -生育酚形式存在,未检测出  $\gamma$ -生育酚和  $\delta$ -生育酚。4 种工艺山茶油在储藏过程中  $\alpha$ -生育酚含量的变化如图 4 所示。

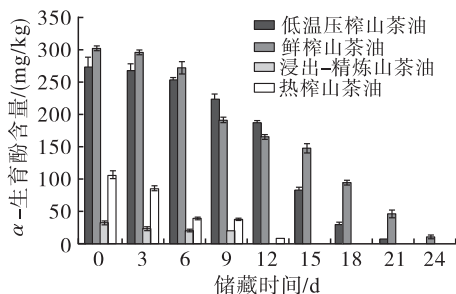
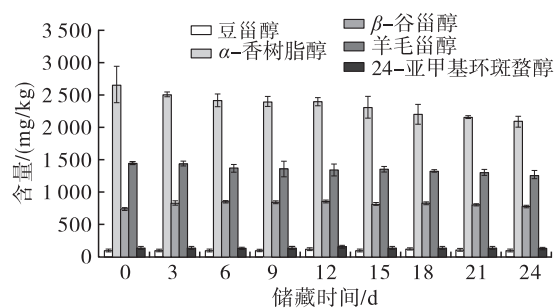
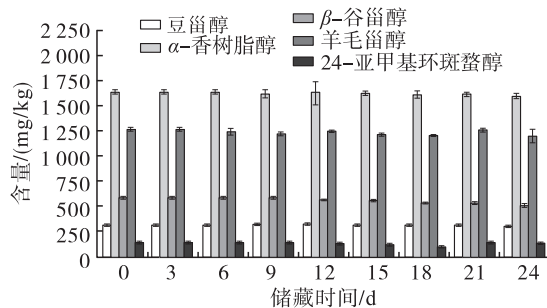


图 4 4 种山茶油储藏过程中  $\alpha$ -生育酚含量的变化

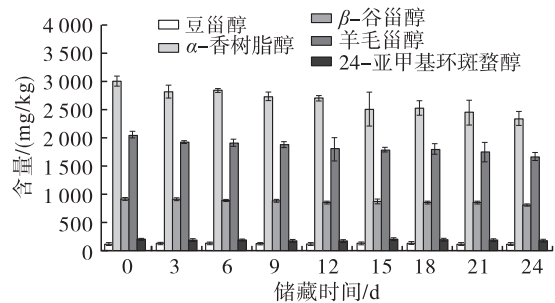
由图 4 可以看出:4 种工艺山茶油中,鲜榨山茶油的初始  $\alpha$ -生育酚含量最高,为 302.60 mg/kg,储藏时间在 24 d 时, $\alpha$ -生育酚含量为 11.52 mg/kg;热榨、低温压榨山茶油  $\alpha$ -生育酚含量分别在储藏 15、24 d 时下降为 0;而浸出-精炼山茶油的初始  $\alpha$ -生育酚含量最低,为 32.89 mg/kg,储藏时间在 12 d 时, $\alpha$ -生育酚含量下降为 0。4 种工艺山茶油储藏过程中  $\alpha$ -生育酚损失率为 96.19% ~ 100.00%。



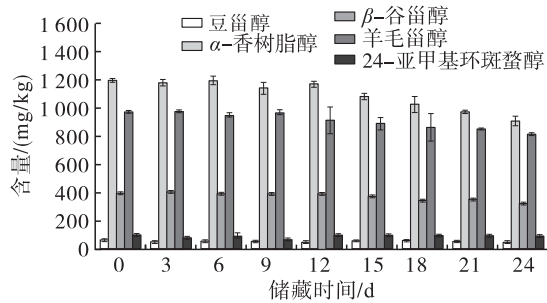
a) 低温压榨山茶油



b) 热榨山茶油



c) 鲜榨山茶油



d) 浸出-精炼山茶油

图 6 4 种工艺山茶油在储藏过程中植物甾醇含量的变化

### 2.4.2 角鲨烯含量的变化

角鲨烯是由 6 个异戊二烯连接而成的非环三萜结构,是油脂中重要的微量营养成分,具有增强机体免疫力、抗衰老、抗肿瘤等多种生理功能<sup>[17]</sup>。4 种工艺山茶油在储藏过程中角鲨烯含量的变化如图 5 所示。

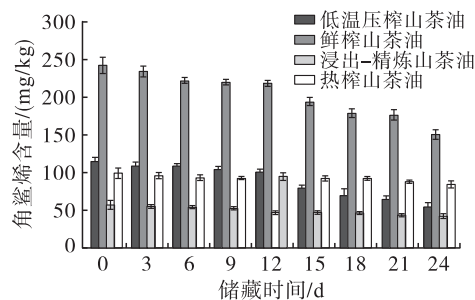


图 5 4 种工艺山茶油在储藏过程中角鲨烯含量的变化

由图 5 可以看出,4 种工艺山茶油的角鲨烯含量在储藏过程中均有所下降,浸出-精炼山茶油的角鲨烯含量在储藏过程中由初始的 57.38 mg/kg 降低至 42.86 mg/kg,降低了 25.30%,而低温压榨、热榨、鲜榨山茶油的角鲨烯损失率分别为 51.79%、14.71%、37.87%。总体而言,加速氧化过程中山茶油中角鲨烯损失不大。

### 2.4.3 植物甾醇含量的变化

植物甾醇是一类以环戊烷多氢菲为骨架的物质,主要以游离态甾醇、结合态甾醇(甾醇酯、甾醇糖苷、脂酰基)的形式存在<sup>[18]</sup>。4 种工艺山茶油在储藏过程中植物甾醇含量的变化如图 6 所示。



由图6可以看出,4种工艺山茶油中的植物甾醇主要为豆甾醇(64.39~312.06 mg/kg)、 $\beta$ -谷甾醇(395.78~919.02 mg/kg)、 $\alpha$ -香树脂醇(1 195.03~3 004.74 mg/kg)、羊毛甾醇(972.65~2 053.03 mg/kg)和24-亚甲基环斑蝥醇(71.56~213.46 mg/kg)。储藏时间在24 d时,4种山茶油总植物甾醇的损失率为4.96%~19.49%。这与连四超等<sup>[19]</sup>的报道结果一致,其采用Schaal烘箱法探究了葵花籽油储藏过程中品质变化,经21 d加速氧

化,浓香葵花籽油和浸出葵花籽油中植物甾醇损失率分别为20.73%和15.43%。植物甾醇在储藏过程中损失率较低可能是因为其结构较稳定,在储藏过程中不容易氧化降解。

### 2.5 山茶油质量指标与脂质伴随物之间的相关性分析

4种工艺山茶油质量指标与脂质伴随物之间的Pearson相关性如表3所示。

表3 4种工艺山茶油质量指标与脂质伴随物之间的Pearson相关性

油样	指标	$\alpha$ -生育酚	角鲨烯	豆甾醇	$\alpha$ -香树脂醇	$\beta$ -谷甾醇	羊毛甾醇	24-亚甲基环斑蝥醇
低温压榨山茶油	酸值	-0.970**	-0.864**	0.168	-0.921**	-0.232	-0.880**	0.338
	过氧化值	-0.891**	-0.936**	-0.015	-0.890**	-0.296	-0.875**	0.129
	<i>p</i> -茴香胺值	-0.897**	-0.935**	0.054	-0.905**	-0.226	-0.898**	0.189
热榨山茶油	酸值	-0.873**	0.520	-0.574	-0.795*	-0.669*	0.322	0.322
	过氧化值	-0.930**	0.282	-0.378	-0.684*	-0.479	0.257	0.257
	<i>p</i> -茴香胺值	-0.930**	0.281	-0.383	-0.690*	-0.487	0.196	0.196
鲜榨山茶油	酸值	-0.988**	-0.950**	0.445	-0.970**	-0.954**	-0.962**	-0.045
	过氧化值	-0.959**	-0.982**	0.426	-0.944**	-0.973**	-0.900**	0.085
	<i>p</i> -茴香胺值	-0.911**	-0.971**	0.416	-0.903**	-0.965**	-0.853**	0.076
浸出-精炼山茶油	酸值	-0.931**	-0.958**	0.322	-0.983**	0.146	-0.925**	0.261
	过氧化值	-0.670*	-0.851**	-0.042	-0.868**	-0.319	-0.857**	0.103
	<i>p</i> -茴香胺值	-0.863**	-0.943**	0.194	-0.952**	-0.139	-0.867**	0.329

注:\*\*表示差异极显著( $p < 0.01$ );\*表示差异显著( $p < 0.05$ )

由表3可以看出,4种山茶油的酸值、过氧化值、*p*-茴香胺值等质量指标均与其 $\alpha$ -生育酚和 $\alpha$ -香树脂醇含量呈显著或极显著负相关,这说明 $\alpha$ -生育酚和 $\alpha$ -香树脂醇是影响山茶油储藏稳定性的主要物质,在储藏过程中发挥了重要的抗氧化作用。此外,山茶油的质量指标与豆甾醇、24-亚甲基环斑蝥醇的相关性不显著( $p > 0.05$ ),大部分与 $\beta$ -谷甾醇的相关性不显著( $p > 0.05$ ),总体而言植物甾醇不是抑制山茶油氧化的主要成分。角鲨烯与质量指标的相关性在热榨山茶油中不显著( $p > 0.05$ ),而在其他3种工艺山茶油中表现出极显著负相关性( $p < 0.01$ )。

### 3 结论

Schaal烘箱法加速氧化实验结果表明,随着储藏时间的延长,不同工艺山茶油的酸值、过氧化值以及*p*-茴香胺值均逐渐增加,分别增加为初始值的1.09~2.60倍、10.31~16.49倍、3.06~4.43倍。储藏24 d后,不同工艺山茶油的脂肪酸组成及甘油酯组合均无显著差异( $p > 0.05$ )。同时, $\alpha$ -生育酚、角鲨烯、植物甾醇等微量脂质伴随物的含量也随着储藏时间延长逐渐下降,分别下降了96.19%~100.00%、14.71%~51.79%、4.96%~19.49%。

其中浸出-精炼山茶油微量脂质伴随物含量最低,损失较多。由Pearson相关性分析可知,山茶油的质量指标与其 $\alpha$ -生育酚含量呈显著或极显著负相关,这说明 $\alpha$ -生育酚是影响山茶油储藏稳定性的主要物质。综上,压榨山茶油的储藏稳定性比浸出山茶油的更好。

### 参考文献:

- [1] 易雪平,段鹏飞,何守峰,等. 木本食用油料植物资源及其籽油的研究现状[J]. 中国野生植物资源,2017,36(3):62-69,73.
- [2] 柯城. 茶油主要营养物质组成和保健功能[J]. 现代食品,2019(13):105-108.
- [3] 于金平. 油脂加工工艺及其对油脂氧化稳定性的影响[J]. 现代食品,2020(9):109-111.
- [4] 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.
- [5] 左青,左晖. 油脂精炼工艺和设备的改进实践[J]. 中国油脂,2020,45(10):22-27.
- [6] CHEW S C, ALI M A. Recent advances in ultrasound technology applications of vegetable oil refining [J]. Trends Food Sci Tech, 2021, 116: 468-479.

(下转第24页)

110 MPa、提取温度 50 ℃、提取时间 7 min,在此条件下油莎豆油得率为 22.81%,所提取的油莎豆油的理化指标及脂肪酸组成及含量均符合油莎豆油行业标准的要求。与单一正己烷提取相比,动态超高压微射流辅助正己烷提取油莎豆油更高效、省时和节能。因此,动态超高压微射流辅助正己烷提取法是一种高效的油脂提取方法,且不影响油莎豆油的品质。

#### 参考文献:

- [1] 瞿萍梅,程治英,龙春林,等. 油莎豆资源的综合开发利用[J]. 中国油脂,2007,32(9):61-63.
- [2] 杨帆,朱文学. 油莎豆研究现状及展望[J]. 粮食与油脂,2020,33(7):4-6.
- [3] 段蕾,韩墨,卫滋花,等. 微波辅助提取油莎豆油及其脂肪酸分析[J]. 粮食与油脂,2021,34(5):59-62,82.
- [4] 沈庆雷. 油莎豆高产优质栽培初步研究[D]. 江苏扬州:扬州大学,2010.
- [5] 李志军,王绛,刘和,等. 油莎豆产业发展现状及建议[J]. 现代农业科技,2022(8):225-231.
- [6] 阳振乐. 油莎豆的特性及其研究进展[J]. 北方园艺,2017(17):192-201.
- [7] 曹秭琦,任永峰,路战远,等. 油莎豆的特性及其开发利用研究进展[J]. 北方农业学报,2022,50(1):66-74.
- [8] 师茜,田丽萍,薛琳,等. 油莎豆油与其他植物油主要脂肪酸的分析比较[J]. 食品工业,2016,37(1):52-54.
- [9] 姚占斌,相海,张晔,等. 油莎豆低温压榨单螺杆榨油机的设计与试验研究[J]. 中国油脂,2020,45(5):132-137.
- [10] 朱圣芳,田丽萍,薛琳,等. 溶剂法提取油莎豆油的工艺研究[J]. 食品科技,2012,37(4):155-158.
- [11] 余攀,万端极,吴正奇,等. 油莎豆提油的工艺研究[J]. 湖北工业大学学报,2017,32(4):84-86.
- [12] 林素羽,朱连,赵文政,等. 油莎豆油超声辅助法提取工艺及理化性质的研究[J]. 食品工程,2022(1):39-42.
- [13] 张志刚,王捷,姚玉军,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取油莎豆油的研究[J]. 粮食与饲料工业,2021(5):37-40,49.
- [14] 连四超,刘玉兰,陈璐,等. 油莎豆油亚临界丁烷萃取条件优化及产品质量研究[J]. 中国油脂,2022,47(4):9-14.
- [15] 梁朋光,孙健,岳健,等. 响应面优化滇黄精多糖提取及其结构与活性分析[J]. 南方农业学报,2021,52(12):3434-3445.
- [16] 陈美丽,许艳华,纵伟,等. 超高压微射流对石榴汁品质的影响[J]. 食品研究与开发,2017,38(3):81-85.
- [17] 李翠芬,杜冰,吕建秋. 沙田柚籽油脂提取工艺研究[J]. 广东化工,2021,48(10):17-20,34.
- [14] 杨德孟.  $\beta$ -胡萝卜素对紫苏油抗氧化活性及其稳定性研究[D]. 浙江宁波:宁波大学,2020.
- [15] 任静. 储藏期间元宝枫油氧化稳定性研究[D]. 陕西杨凌:西北农林科技大学,2021.
- [16] SALDEEN K, SALDEEN T. Importance of tocopherols beyond *alpha*-tocopherol: evidence from animal and human studies [J]. Nutr Res, 2005, 25(10): 877-889.
- [17] 向晶. 茶叶籽油脂脂肪酸、角鲨烯和羊毛甾醇影响因素研究[D]. 杭州:浙江大学,2022.
- [18] BREINHOLDER P, MOSCA L, LINDNER W. Concept of sequential analysis of free and conjugated phytosterols in different plant matrices [J]. J Chromatogr B, 2002, 777(1/2): 67-82.
- [19] 连四超,刘玉兰,孙国昊,等. 浓香和精炼葵花籽油加速氧化过程中综合品质变化的差异[J]. 中国油脂,2022,47(2):79-84,103.

(上接第 13 页)

- [7] 程敏. 精炼工艺对元宝枫油品质的影响[J]. 中国油脂,2021,46(8):16-19.
- [8] 刘存存. 加工工艺对茶油营养的影响以及脱臭馏出物中甾醇的精制[D]. 昆明:昆明理工大学,2011.
- [9] 朱云. 植物油中角鲨烯含量及其在油脂加工与使用过程中的变化[J]. 中国油脂,2019,44(12):136-138.
- [10] 徐洪宇. 植物油氧化及其氧化稳定性的研究[J]. 食品安全导刊,2021(33):177-179.
- [11] 王茜茜. 菜籽油储藏稳定性研究[D]. 南京:南京财经大学,2013.
- [12] 刘国艳,李思童,梁丽,等. 油茶籽油不同形态酚类化合物对油脂氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂,2022,47(2):85-90,117.
- [13] 孔凡. 南瓜籽油制取工艺及氧化稳定性的研究[D]. 武汉:武汉轻工大学,2021.