

加工工艺对茶油中多环芳烃组成及含量的影响

Effect of processing technology on composition and concentration of PAHs in camellia seed oil

祝华明¹ 戴贤君² 郑睿行¹

ZHU Hua-ming¹ DAI Xian-jun² ZHENG Rui-hang¹

(1. 衢州市质量技术监督检测中心, 浙江 衢州 324000; 2. 中国计量学院生命科学学院, 浙江 杭州 310018)
(1. Quzhou Center of Quality Supervision and Technology Testing, Quzhou, Zhejiang 324000, China;
2. College of Life Science, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

摘要:茶油是中国特有木本油料, 具有极高的营养价值和保健功能, 但加工过程产生的多环芳烃(PAHs)会影响茶油质量。分别对采用低温压榨、高温压榨、溶剂浸出、超临界 CO₂ 萃取和水酶法 5 种制备工艺生产的毛油中 15 种 PAHs 组成与含量进行研究, 并对无 PAHs 的茶油(<0.1 μg/kg) 进行不同温度的模拟处理。结果表明, 低温压榨、超临界 CO₂ 萃取和水酶法生产的茶油中 PAHs 含量甚微, 高温压榨和溶剂浸出法生产的茶油中有部分 PAHs 检出, 并超出相关中国或国际标准限量要求; 随着模拟处理温度的升高, 茶油中 PAHs 检出种类、含量呈上升趋势。茶油加工工艺与 PAHs 组成、含量之间具有相关性, 高温是导致茶油中 PAHs 超标的主要原因。

关键词: 茶油; 多环芳烃; 加工工艺

Abstract: The camellia seed oil is a kind of Chinese endemic woody oil, which had the higher nutrition value and better healthy function for the body. The Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) could be produced with the oil processing progress and affected the safety of camellia seed oil. In the experiment, the 15 ingredients of PAHs were examined in camellia seed crude oil respectively produced through five processing technologies including the low temperature squeezing, high temperature squeezing, leaching, CO₂ supercritical fluid extraction and aqueous enzymatic extraction methods. The oil samples including no PAHs (concentrations < 0.1 μg/kg) were respectively treated under different higher temperatures for 50 min.

基金项目: 浙江省科学技术厅重大科技专项(编号: 2012C12005-4); 2014 年生态省建设目标责任制考核重大科技项目(编号: 2014214-24)

作者简介: 祝华明(1961—), 男, 衢州市质量技术监督检测中心高级工程师。E-mail: zsbzhm@163.com

通讯作者: 戴贤君

收稿日期: 2014-09-15

The concentrations of 15 PAHs ingredients were little in camellia seed oil respectively produced through the low temperature squeezing, CO₂ supercritical fluid extraction and aqueous enzymatic extraction methods, and partially exceeded Chinese or international oil safety standard for the oil from high temperature squeezing and leaching methods. With the increase in processing temperature, the partial PAHs ingredients would be detected and its concentrations showed an upward trend in the treated oil. The above results indicated there was a correlation between the partial PAHs ingredients, concentrations and processing technology, and high temperature could be the main reason leading to the production of PAHs in the camellia seed oil.

Keywords: processing technology; camellia seed oil; PAHs

茶油是以山茶科植物油茶或小叶油茶的成熟种子为原料生产得到的脂肪油, 是中国特有木本油料, 具有特殊的营养价值和保健功能^[1]。茶油脂肪酸组成与橄榄油相似, 富含人体必须的饱和脂肪酸、维生素 E 等天然抗氧化成分, 不含引起人体致癌的黄曲霉素, 属于天然绿色食品^[2]。茶油具有多种功能, 可防止动脉硬化, 抑制和预防冠心病、高血压等心脑血管疾病, 已成为当今食用油中的精品^[2]。

目前, 茶油的加工工艺有多种方法, 包括高温压榨法、低温压榨法、溶剂浸出法、超临界 CO₂ 萃取法、水酶法、水代法等。其中高温压榨和溶剂浸出法属传统生产工艺, 低温压榨、超临界 CO₂ 萃取和水酶法为新兴的现代生产工艺^[3]。与传统工艺相比, 这些新兴工艺具有操作温度低, 提取纯度高, 磷脂含量、酸值及过氧化值低等优点^[3,4]。水代法目前尚难应用在生产实践中, 主要原因是该工艺形成的乳化层须经后续破乳技术处理, 且水分及挥发物不能达到国家标准要求^[5]。

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)主要是有机物在高温下不完全燃烧而产生的系统化合物,广泛存在于环境、食品中及生物体内,其中蔡、苊、苯并(α)芘等 15 种 PAHs 有致癌、致畸和致突变作用而被视为最严重的污染物^[6]。油茶籽在加工过程中会不同程度地产生各种 PAHs 已成为业界共识,其中生产工艺引起茶油中苯并(α)芘污染的研究较多^[1],仅钟海雁等^[7]提到了茶油中的蔡,而其它 14 种 PAHs 的污染程度的系统研究尚未见报道。欧盟规定食用油脂中苯并(α)芘的最大限量为 2.0 μg/kg,苯并(α)芘/苯并(α)蒽/苯并(b)荧蒹/蒾总和最大限量为 10.0 μg/kg^[8];德国油脂协会规定食用油脂中苯并(α)芘的最大限量为 0.5 μg/kg,其他 PAHs 最大限量为 25.0 μg/kg^[9];中国食用油脂国家标准仅对 PAHs 中的苯并(α)芘作了限量规定,限量值为 10.0 μg/kg^[10]。为了探索茶油安全生产加工技术,本研究拟对低温压榨、高温压榨、浸出、超临界 CO₂ 萃取和水酶法 5 种工艺生产的毛油进行 PAHs 检测研究,并通过高温模拟处理分析影响 PAHs 超标的原因,旨在为完善茶油安全标准提供制定依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

低温压榨工艺生产的茶油:浙江 A 公司的 3 批次毛油,衢州 B 公司的 3 批次毛油;

高温压榨工艺生产的茶油:衢州 B 公司的 3 批次毛油,浙江 C 公司的 3 批次毛油;

以六号溶剂油浸出工艺生产的茶油:浙江 C 公司的 3 批次毛油;

超临界 CO₂ 萃取工艺生产的茶油:浙江大学食品科学与营养学系研制的 3 批次毛油;

水酶法工艺生产的茶油:湘潭 D 公司的 3 批次毛油;
15 种 PAHs 混标和单标:上海安普生物科技有限公司;
环己烷、乙酸乙酯:农残级,上海安普生物科技有限公司;

乙腈:色谱纯,上海安普生物科技有限公司;
PAH 色谱柱(Eclipse PAH, 4.6 mm×250 mm, 5 μm):美国安捷伦科技有限公司。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪:Agilent 1200(FLD)型,美国安捷伦科技有限公司;

GPC-全自动定量浓缩仪:3000 型,德国 LCTech 公司;
氮吹仪:N-EVAP 型,美国 Organomation 公司。

1.3 茶油中 PAHs 检测

1.3.1 样品制备 准确称取茶油样 1.000 g,置于 10 mL 容量瓶中,用环己烷/乙酸乙酯(1 : 1, V : V)溶解并定容至 10 mL,剧烈摇匀,过 0.45 μm 有机滤膜后转移至 16 mL 进样瓶中,待进入 GPC 仪中净化浓缩。

1.3.2 GPC 净化浓缩 GPC 自动吸取 5 mL 样品,使用

GPC 自动净化浓缩功能将样品净化并定量浓缩至 2 mL,取 1.5 mL 浓缩液氮气吹干后,用乙腈定容至 0.75 mL,供 HPLC—FLD 检测。PAHs 净化参数:样品定量环 5.0 mL,油浴温度 40 ℃,循环冷却水温 4 ℃,流动相流速 5.0 mL/min,前运行时间 1 600 s,主运行时间 2 200 s,后运行时间 120 s,样品收集体积 1.5 mL,真空参数:阶段 I 18 kPa,阶段 II 21 kPa。

1.3.3 检测方法 采用凝胶渗透色谱净化—高效液相色谱法^[11]检测油茶籽油中 15 种多环芳烃。

1.4 高温模拟处理

准确称取经检测无 PAHs 的茶油(<0.1 μg/kg) 15 份(每份 200.0 g)分成 5 组,每组 3 份分别在 60, 100, 150, 200, 300 ℃下处理 50 min,检测各处理油样中 PAHs 含量。

2 结果与讨论

2.1 加工工艺对茶油中 PAHs 的组成与含量影响

由表 1 可知:低温压榨、超临界 CO₂ 萃取和水酶法工艺生产的茶油中 15 种 PAHs 都未检出,或小于 0.1 μg/kg,低于中国、欧盟及德国油脂协会规定的限量标准^[8-10],说明这 3 种工艺产生多环烃的可能性很低。高温压榨法和浸出法工艺生产茶油中则分别检出了 7 种和 5 种 PAHs,均含轻质多环芳烃和重质多环芳烃^[12],但都以轻质为主。其中高温压榨法生产的茶油中 PAHs 主要有苯并(k)荧蒹、苯并(α)芘、苯并(α)蒽、苯并(b)荧蒹、苯并(g, h, i)芘、苊和芘,含量依次为苯并(k)荧蒹>苯并(α)芘>苯并(α)蒽>苯并(b)荧蒹>苯并(g, h, i)芘>苊>芘,7 种 PAHs 总含量达 75.16 μg/kg;浸出法生产的茶油中 PAHs 中主要有苯并(α)蒽、苯并(α)芘、苯并(b)荧蒹、苯并(k)荧蒹和苊,含量依次为苯并(α)蒽>苯并(α)芘>苯并(b)荧蒹>苯并(k)荧蒹>苊,5 种 PAHs 总含量达 51.75 μg/kg。无论是数量或者是含量,高温压榨法均超出浸出法工艺生产的茶油,但二者的 PAHs 量均超出了中国、欧盟及德国油脂协会规定的限量标准^[8-10]。

2.2 加热处理对茶油中 PAHs 变化的影响

由表 2 可知:60 ℃时被检出 PAHs 较少,含量均低于 0.1 μg/kg。随着加热温度的逐步升高,PAHs 检出种类逐渐增多且含量上升,温度效应非常明显,其中 100 ℃时以苯并(k)荧蒹产生的速度最快,100~200 ℃时苯并(α)芘的增加最为显著,200 ℃时苯并(α)芘的含量已超过 GB 2716—2005 限量标准(10 μg/kg)。以上结果说明在茶油加工过程中,高温可能是导致茶油中 PAHs 含量增加的重要原因。Barranco等^[13]报道,油料用热解燃气干燥,可使其食用油中 PAHs 含量达到 2 000 μg/kg,其主要原因在于油脂中的脂肪酸等成分在加热条件下部分发生热裂解现象,产生出各种碳氢自由基和碎片,并在高温条件下进一步合成不同的多烷芳烃成分。

表 1 不同工艺茶油样品中 PAHs 的组成与含量[†]

Table 1 Effect of processing technology on the composition and concentration of PAHs in camellia seed oil $\mu\text{g}/\text{kg}$

样品	萘	苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并(α)蒽
低温压榨法	ND	<0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
高温压榨法	ND	3.22±0.73	ND	<0.10	ND	ND	2.24±0.35	14.37±1.47
浸出法	ND	3.17±0.45	ND	ND	ND	ND	ND	17.42±0.96
超临界 CO ₂								
萃取法	ND	<0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
水酶法	<0.10	ND	ND	ND	<0.10	ND	ND	<0.10

样品	蒎	苯并(b)蒽	苯并(k)蒽	苯并(α)芘	二苯并(α,h)蒽	苯并(g,h,i)芘	茚并(1,2,3-c,d)芘
低温压榨法	ND	<0.10	ND	<0.10	ND	ND	ND
高温压榨法	ND	6.65±1.04	22.12±1.16	20.94±1.52	ND	5.62±0.74	ND
浸出法	ND	10.05±1.24	8.70±1.13	12.41±1.38	ND	ND	ND
超临界 CO ₂							
萃取法	ND	<0.10	ND	<0.10	ND	ND	ND
水酶法	ND	ND	ND	<0.10	ND	ND	ND

[†] ND 表示未检出。

表 2 加热处理对油茶籽油中 PAHs 组成和浓度的影响[†]

Table 2 Effect of heat treatment on the PAHs ingredients and concentrations of camellia seed oil $\mu\text{g}/\text{kg}$

处理温度/℃	苊	芘	苯并(α)蒽	苯并(b)蒽	苯并(k)蒽	苯并(α)芘	苯并(g,h,i)芘
60	ND	ND	<0.1	ND	<0.1	<0.1	ND
100	1.25±0.12	0.58±0.09	2.86±0.21	1.65±0.16	3.45±0.14	1.37±0.31	0.67±0.11
150	1.89±0.17	0.83±0.07	4.70±0.28	3.36±0.28	7.26±0.23	5.24±0.22	2.45±0.18
200	2.66±0.23	1.75±0.13	10.62±0.15	5.88±0.21	11.47±0.36	18.85±0.34	4.27±0.35
300	3.95±0.19	2.37±0.17	16.89±0.32	6.94±0.24	19.75±0.28	22.71±0.47	5.93±0.26

[†] 加热处理时间均为 50 min。

3 结论

试验结果表明,低温压榨、超临界 CO₂ 萃取和水酶法工艺生产的茶油 PAHs 各成分均未超过中国、欧盟及德国的限量标准^[8-10],可能是由于 3 种加工工艺的原料均不需要经过高温处理^[14,15]。高温压榨法和浸出法生产的茶油中均有不同成分的 PAHs,其含量超过中国、欧盟及德国的限量标准^[8-10],主要是这两种工艺的共同特点均需经高温处理。高温压榨法需经过两道高温工序,即烘炒和榨床过程,局部温度可达 200 ℃,这可能导致 PAHs 的产生;浸出法汽提过程中的温度也接近 150 ℃,且所用的饼粕原料通常为经过高温压榨的茶饼,存在 PAHs 的可能性较大,因 PAHs 是脂溶性的,提取后的茶油自然存在 PAHs。进一步的模拟处理验证了高温导致 PAHs 的产生,其产生的机制可能是茶籽在炒制及榨床的高温热解过程中甲基烷基化及油脂的剧烈热合聚合反应促使 PAHs 的生成。鉴于高温压榨法和浸出法工艺在实际生产中的广泛采用,建议对这两种工艺生产的毛油采用合适的精制方法以去除 PAHs,确保茶油的质量安全。

参考文献

1 陈臣,谢伶俐,黄永文,等. 浅析茶油加工企业环境污染防治对策[J]. 环境科学与管理,2013,38(2):30~35.

2 陈永忠,罗健,王瑞,等. 中国油茶产业发展的现状与前景[J]. 粮食科技与经济,2013,38(1): 10~12.

3 刘瑞兴,张智敏,吴苏喜,等. 水酶法提取油茶籽油的工艺优化及其营养成分分析[J]. 中国粮油学报,2012, 27(12):54~61.

4 Moreau R A, Johnston D B, Powell M J, et al. A comparison of commercial enzymes for the aqueous enzymatic extraction of corn oil from corn germ[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004, 81(11): 1 071~1 075.

5 李依娜,钟海雁. 油茶籽油的水代法提取工艺研究及品质分析[J]. 食品与机械,2010,26(2):139~142.

6 孙艳,杨洪彪,李晨光,等. 食品中多环芳烃含量检测方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005(11): 44~45.

7 钟海雁. 对现行中国茶油质量标准与品质安全控制的几点看法[J]. 食品与机械,2011,27(4):5~8.

(下转第 133 页)

表 2 番茄红素降解的零级和一级动力学模型参数

Table 2 Zero-order and first-order kinetics model parameters degradation of β -carotene

级数 n	y	贮藏温度/ $^{\circ}\text{C}$	液浸式速冻			空气对流冻结		
			斜率 K	截距 b	方差 R^2	斜率 K	截距 b	方差 R^2
0	A_{454}	−10	−0.184 1	1.508 9	0.702 7	−0.182 1	1.427 2	0.643 1
		−18	−0.147 4	1.701 4	0.797 1	−0.177 1	1.507 6	0.690 4
1	$\ln(\frac{A_{454(t)}}{A_{454(0)}})$	−10	−0.019 4	−0.468 5	0.880 8	−0.021 4	−0.562 2	0.849 0
		−18	0.009 6	−0.281 2	0.841 7	−0.016 8	−0.491 9	0.844 6

冻结番木瓜浆冻藏过程中番茄红素降解活化能 E_a 分别为 94.2 kJ/mol 与 32.4 kJ/mol,即−40 $^{\circ}\text{C}$ 液浸式速冻的番木瓜浆番茄红素降解活化能明显高于−40 $^{\circ}\text{C}$ 空气对流冻结的,说明在贮藏过程中液浸式速冻处理的果浆中番茄红素较空气对流速冻处理的难以降解。也就是说−40 $^{\circ}\text{C}$ 液浸式速冻处理更有利于速冻番木瓜浆冻藏期间色泽的保持。

3 结论

本研究探讨了冻结方式对储藏期间番木瓜浆色泽稳定性的影响及其机理,结果表明,与空气对流冻结处理相比,液浸式速冻可提高果浆中番茄红素的降解活化能,可有效延缓储藏期间类胡萝卜素的降解,从而有利于保持果浆色泽,与司徒满泉等^[13]结论一致。究其原因主要是液体传热速率远远大于空气的,其冻结速度非常快,食品内部快速均匀形成细小冰晶,对细胞结构破坏极小^[11,12]。褐变是目前制约果蔬加工的最大瓶颈,液浸式速冻技术的发展将有望突破此难点,为果蔬加工产业化发展提供新的技术选择。但是液浸式速冻技术对果浆的营养品质、香气等其他方面是否也会产生有利影响,仍需探讨,其影响机理也需进一步深入探究。

参考文献

1 覃如日. 广西盘木瓜生产现状及发展前景[J]. 中国果业信息, 2006(6):9~11.

2 杨培生, 钟思现, 杜中军, 等. 我国番木瓜产业发展现状和主要问题[J]. 中国热带农业, 2007(4):8~9.

3 Azarkan M, El Moussaoui A, van Wuytswinkel D, et al. Fractionation and purification of the enzymes stored in the latex of Carica papaya[J]. Journal of Chromatography, 2003, 790(1~2):229~238.

4 O L Oloyede. Chemical profile of unripe pulp of Carica papaya [J]. Pakistan Journal of Nutrition, 2005, 4(6):379~381.

5 刘思, 沈文涛, 黎小瑛, 等. 番木瓜的营养保健价值与产品开发[J]. 广东农业科学, 2007(2):68~70.

6 高鹤, 易建勇, 刘璇, 等. 番木瓜加工技术研究进展[J]. 食品与机械, 2014, 30(5):316~319.

7 张亚波, 郭志军, 权伍荣, 等. 果蔬贮藏保鲜技术的研究现状和发展趋势[J]. 延边大学农学报, 2009, 31(1):71~76.

8 邓云, 杨宏顺, 李红梅, 等. 冻结食品质量控制与品质优化[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:93~97.

9 杜志龙, 李凤城, 王际春, 等. 果蔬冷制技术及研究现状[J]. 粮食与食品工业, 2010(2):36~43.

10 于海杰, 姚文秋. 果蔬速冻保鲜贮藏技术[J]. 黑龙江农业科学, 2010(7):132~135.

11 夏列, 蒋爱民, 卢艳, 等. 不同冷冻方式下猪肉贮藏期持水力的变化[J]. 食品与机械, 2014, 30(5):154~158.

12 余铭, 陈海强, 梁钻好, 等. 速冻方式对番木瓜浆功能酶活力冻藏稳定性的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(20):338~341.

13 司徒满泉, 张倍宁, 王迎, 等. 液浸式速冻对番石榴果汁品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(21):70~72.

14 郭鹏飞. 番木瓜中番茄红素和 β -胡萝卜素的制备及抗氧化性与稳定性研究[D]. 广州:暨南大学, 2008.

(上接第 61 页)

8 Commission of the European Communities. No 835/2011 Commission regulation (EU)[S]. [S. l.]Official Journal of the European Union, 2011.

9 Sharma A, Khare S K, Gupta M N. Enzyme-assisted aqueous extraction of peanut oil [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002, 79(3): 215~218.

10 中华人民共和国卫生部. GB 2762—2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京:中国标准出版社, 2013.

11 郑睿行, 祝华明, 黄立超, 等. 凝胶渗透色谱净化—高效液相色谱法检测油茶籽油中 15 种多环芳烃[J]. 中国油脂, 2014, 39(7):

86~90.

12 田玉霞, 孟橘. 食用油中多环芳烃的研究进展[J]. 中国油脂, 2012, 37(3): 69~73.

13 Barranco A, Salces A, Berrueta R M, et al. Comparison of two sample clean-up methodologies for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils [J]. J. Sep. Sci., 2003(26):1 554~1 562.

14 祝华明, 陈中海, 沈建福, 等. 浙江红花油茶山茶油提取工艺研究[J]. 粮食与食品工业, 2015, 22(2):17~21.

15 王超, 方柔, 仲山民, 等. 水酶法提取山茶油的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(5):267~269.