

冷榨湖南山核桃油的适度精炼与氧化稳定性研究

Moderate refine and oxidative stability of cold-pressed *Carya hunanensis* Cheng et R. H. Chang oil

苗苗¹ 汪霞丽² 李玉春¹ 易翠平¹ 史秀兰¹ 刘瑞兴¹

MIAO Miao¹ WANG Xia-li² LI Yu-chun¹ YI Cui-ping¹ SHI Xiu-lan¹ LIU Rui-xing¹

(1.长沙理工大学化学与生物工程学院,湖南长沙 410114;

2.湖南省食品质量监督检验研究院,湖南长沙 410111)

(1.Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China;

2. Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha, Hunan 410111, China)

摘要:研究适度精炼和添加抗氧化剂对冷榨山核桃油品质的影响。结果表明,冷榨山核桃油的酸价偏高、色度偏黄;经过脱酸、脱色二步精炼处理,可得到酸价低于 3.0 mg KOH/g,黄色值为 30 的油脂,达到 GB 22327—2008 标准要求。添加植酸 0.02 g/100 g,山核桃油可以保存 448 d 以上;其中的不饱和脂肪酸含量高达 86.74%。

关键词:山核桃;冷榨;油脂;精炼;氧化稳定性

Abstract: Moderate refining and antioxidant adding on the qualities of cold squeezing *Carya* kernel oil was studied. Results showed that the the acid value of cold squeezing *Carya* kernel oil was a little higher and appeared to be a darker shade of yellow than national standards. Subsequently, the qualified oil could be obtained after deacidification and decoloration, with the acid value lower than 3.0 mg KOH/g and yellowness 30. The storage time of the studied oil was 448 days with 0.02% phytic acid added, and the volume of unsaturated fatty acid was found up to 86.74%.

Keywords: *Carya hunanensis* Cheng et R. H. Chang; cold squeezing; oil; refining; oxidative stability

湖南山核桃(*Carya hunanensis* Cheng et R. H. Chang)是分布于湖南、贵州、广西一带的木本油料作物^[1-2]。果仁含油率在中国四种山核桃中最高^[2],主要以油酸、亚油酸为主^[1],因此适合作为食用油开发。研究表明,山核桃油可以采取冷榨^[3]、超临界^[4]、萃取^[5]、水酶法^[6]等不同方法制备,其中沈建福等^[3]报道了冷榨山核桃油的理化性质及 TBHQ+迷迭香提取可以增强山核桃油的氧化稳定性。当然,油脂抗氧

化剂品种较多,不同抗氧化剂对不同油脂的抗氧化效果并不完全相同^[7-8]。但其采用冷榨法得到的山核桃油的色度较 GB/T 22327—2008 标准限值偏高。因此,本研究拟通过适度精炼的方式降低冷榨山核桃油的色度,同时探究天然抗氧化剂植酸对湖南山核桃油氧化稳定性的影响,为冷榨山核桃油产品的品质提升提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

湖南山核桃:湖南四通食品科技有限责任公司;
脂肪酸标样(menhaden oil, PUFA-3):美国 Supelco 公司;

冰乙酸、环己烷、*N-N*-二甲基乙酰胺(DMA)等试剂均为分析纯;

榨油机:YXZJ-250 型,巩义宇峰机械公司;
气相色谱分析仪:GC-14C 型,日本岛津公司;
原子吸收分光光度计:岛津 AA-6800F,日本岛津公司;
循环水式真空泵:SHE-D(Ⅲ)型,巩义予华仪器有限责任公司;

罗维朋比色计:WSL-2 型,上海昕锐仪器仪表公司;
磁力搅拌器:HJ-1 型,天津市泰斯特仪器有限公司;
电子天平:CP114 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司。

1.2 冷榨山核桃油的适度精炼

采用转速为 20 r/min,出油温度 53~54℃压榨山核桃,离心(10 000 r/min, 20 min)除杂得到冷榨山核桃油。为提升冷榨山核桃油品质对其进行适度精炼,精炼工艺:

① 脱胶:山核桃油→加入 0.05% 磷酸(85 mL/100 mL)→85℃恒温水浴 30 min→离心(10 000 r/min, 20 min)→脱胶山核桃油;

② 脱酸:山核桃油→加入 10% NaOH 溶液(理论碱+

基金项目:湖南省科技特派员扶贫项目(编号:2014FJ4204)

作者简介:苗苗,女,长沙理工大学在读本科生。

通讯作者:易翠平(1973—),女,长沙理工大学教授,博士。

E-mail: 109823769@qq.com

收稿日期:2016-02-05

超碱量 1%)→40 ℃恒温水浴 20 min→离心(10 000 r/min, 20 min)→水洗 3 次→真空干燥(0.08 MPa, 60 ℃)30 min→脱酸山核桃油;

③ 脱色:山核桃油→加吸附剂(白土与活性炭质量比 9:1)1 g/100 g→70 ℃恒温水浴 30 min→离心(10 000 r/min, 20 min)→脱色山核桃油;

④ 脱臭:山核桃油→真空干燥(0.1 MPa, 180 ℃)脱臭 40 min→精炼山核桃油。

1.3 精炼山核桃油的贮藏稳定性研究

将精炼山核桃油,以及添加 TBHQ 0.02 g/100 g 和植酸 0.02,0.04,0.06 g/100 g 的山核桃油样品放置于(65±1) ℃的恒温培养箱中进行加速氧化,每隔 24 h 测定样品的过氧化值,至达到 GB 22327—2008 标准要求的过氧化值临界点,折算冷榨山核桃油的贮藏时间。根据 Arrhenius 公式^[9],加速氧化油脂 1 d 相当于 15 ℃实际贮藏 32 d。

1.4 山核桃油的品质分析

1.4.1 常规指标测定

- (1) 酸价:按 GB/T 5530—2005 执行;
- (2) 碘值:按 GB/T 5532—2008 执行;
- (3) 皂化值:按 GB/T 5534—2008 执行;
- (4) 折光指数:按 GB/T 5527—2010 执行;
- (5) 相对密度:按 GB/T 5526—1985 执行;
- (6) 色度:按 GB/T 22460—2008 执行;
- (7) 水分及挥发物:按 GB/T 5528—2008 执行;

1.4.2 过氧化值的测定 称取山核桃油样 2~3 g 于碘量瓶。加入氯仿—冰乙酸混合液,充分混合;再加入饱和碘化钾溶液,加塞摇匀,在暗处放置 3 min,加入 50 mL 蒸馏水,充分混合后立即用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色时,加淀粉指示剂 1 mL,继续滴定至蓝色消失为止。

1.4.3 脂肪酸分析 油样用甲醇—KOH 溶液甲酯化,静置

分层后用气相色谱分析,归一化法计算脂肪酸的含量。其中,气相色谱的工作条件为:Clarity 中文色谱工作站;Supelco wax 10 毛细管柱(30 m×0.32 mm,0.25 μm),色谱柱采用程序升温;FID 检测器;进样口温度 280 ℃、检测器温度 280 ℃。

1.5 数据分析

采用 Excel 2003 对数据进行显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 适度精炼对冷榨山核桃油品质的影响

目前,核桃油的加工一般采用冷榨法,因此本研究首先对冷榨湖南山核桃油的理化指标进行了测定(表 1)。结果表明,与 GB/T 22327—2008《核桃油》标准比较,冷榨湖南山核桃油的水分、过氧化值、碘值、皂化值及折光指数都较低,但酸价偏高、色度偏黄;因此可以考虑适度精炼,降低酸价、减淡黄色。

采用不同工艺对冷榨山核桃油进行精炼(表 2),结果表明随着精炼步骤的增加,山核桃油的碘值变化不大,过氧化值上升较快。其中二步精炼后,黄色值为 30、红色值为 1.9,酸价为 0.12 mg/g,达到 GB/T 22327—2008 标准范围(表 1),因此采用冷榨结合脱酸、脱色二步精炼的方法制备湖南山核桃油。

2.2 抗氧化剂对冷榨山核桃油贮藏稳定性的影响

TBHQ 是目前最有效的油脂化学抗氧化剂,因此本研究选取 TBHQ 与天然抗氧化剂植酸进行对照,比较二者对山核桃油的抗氧化效果。由图 1 可知,TBHQ 0.02 g/100 g(极限值)组比添加植酸的过氧化值低(P<0.01)。植酸添加量为 0.06 g/100 g 的山核桃油的过氧化值比 0.02,0.04 g/100 g 的低,但高于 TBHQ 0.02 g/100 g 组;推算添加 TBHQ 0.02 g/100 g 山核桃油的保质期能从未添加抗氧化剂油的 208 d

表 1 冷榨湖南山核桃油与 GB/T 22327—2008《核桃油》的理化指标对比

Table 1 A comparative study of physicochemical indexes between cold-pressed *Carya hunanensis* Cheng et R. H. Chang oil and GB/T 22327—2008 Walnut oil

项目	水分/%	酸价/	过氧化值/	碘值/	皂化值/	折光指数	色度	
		(mg KOH·g ⁻¹)	(mmol·kg ⁻¹)	(10 ⁻² g I·g ⁻¹)	(mg KOH·g ⁻¹)		黄	红
湖南山核桃油	0.10	3.2	1.20	92	188	1.47	50.0	3.0
GB/T 22327	≤0.10	≤3.0	≤6.0	140~174	183~197	1.46~1.48	≤30	≤4.0

表 2 精炼工艺对湖南山核桃油主要理化指标的影响[†]

Table 2 Physicochemical indexes of cold-pressed *Carya hunanensis* Cheng et R. H. Chang oil in different refined process

样品	酸价/	碘值/	过氧化值/	色度	
	(mg KOH·g ⁻¹)	(10 ⁻² g I·g ⁻¹)	(mmol·kg ⁻¹)	黄	红
一步精炼油	2.04	98	4.74	55	2.6
二步精炼油	0.12	99	5.10	30	1.9
三步精炼油	3.00	99	6.72	30	2.0
四步精炼油	0.41	96	13.75	7	1.1

[†] 一步精炼为脱酸;二步精炼为脱酸、脱色;三步精炼为脱胶、脱酸、脱色;四步精炼为脱胶、脱酸、脱色、脱臭。

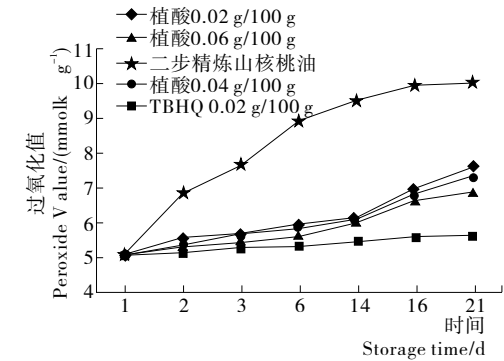


图 1 植酸对湖南山核桃油的过氧化值影响

Figure 1 Phytic acid on the peroxide value of *Carya hunanensis* Cheng et R. H. Chang oil

延长至 672 d,添加植酸 0.02 g/100 g 的山核桃油其保质期能从未添加抗氧化剂油的 208 d 延长至 448 d,即添加植酸 0.02 g/100 g 山核桃油的已达到食用油保质期为 12 个月要求。

2.3 湖南山核桃油的脂肪酸组成

湖南山核桃油的脂肪酸组成分析(表 3)表明该油脂主要是以油酸、亚油酸为主的 7 种脂肪酸组成,其中油酸含量达 64.66%,亚油酸含量 22.08%,亚麻酸含量 1.33%,不饱和脂肪酸总量高达 86 % 以上。研究^[10-11]报道,油酸具有降低血液低密度脂蛋白和总胆固醇的作用,同时不影响高密度脂蛋白,可以提高低密度脂蛋白的抗氧化能力,具有降低动脉粥样硬化形成的风险。亚油酸有降低甘油三酸酯和血清胆固醇,抗脂肪肝、防止血栓形成及动脉粥样硬化等生理功能^[12]。此外,亚油酸还参与二十碳四烯酸、二十碳五烯酸以及人体前列腺素等物质的合成^[13]。

3 结论

综上所述,湖南山核桃油是一种不饱和脂肪酸含量高达 86%的油脂,经冷榨工艺,结合脱酸、脱色二步精炼法可以得到酸价和色度符合 GB/T22327—2008 标准的核桃油;添加

植酸 0.02 g/100 g,山核桃油可以保存 448 d 以上。至于二步精炼法对于山核桃油微量元素及风味等其它品质的影响尚需进一步研究。

参考文献

[1] 樊卫国,安华明,龙令炉,等. 野生湖南山核桃的营养成分研究[J]. 中国野生植物资源杂志, 2007(5): 64-65.

[2] 张鹏,钟海雁,姚小华,等. 四种山核桃种仁含油率及脂肪酸组成比较分析[J]. 江西农业大学学报, 2012(3): 499-504.

[3] 沈建福,肖仁显,陈中海. 冷榨山核桃油的理化性质及氧化稳定性研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(4): 64-67.

[4] 周明亮,王鸿飞,贺一君. 山核桃油的超临界萃取工艺及其特性研究[J]. 食品科学, 2008, 29(2): 167-171.

[5] 王顺民,郑丹,汤斌,等. 山核桃油提取工艺的研究[J]. 中国林副特产, 2008(5): 8-10.

[6] 徐效圣,潘俨,傅力,等. 响应面法优化水酶法提取核桃油的工艺条件[J]. 食品与机械, 2010, 26(2): 92-96.

[7] PRADOA A C P, MANIONB B A, SEETHARAMANB K, et al. Relationship between antioxidant properties and chemical composition of the oil and the shell of pecan nuts [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch][J]. Industrial Crops and Products, 2013(45): 64-73.

[8] VILLARREAL-LOZOYA J E, LOMBARDINI L, CISNEROS-ZEVALLOS L. Phytochemical constituents and antioxidant capacity of different pecan [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. koch] cultivars[J]. Food Chemistry, 2007, 102(4): 1 241-1 249.

[9] 吴晓霞,李建科,张研宇. 蚕蛹油超声波辅助萃取及其抗化稳定性[J]. 中国农业科学, 2010, 43(8): 1 677-1 687.

[10] CZERNICHOW S, THOMAS D, BRUCKERT E. n-6 fatty acid and cardiovascular health; a review of the evidence for dietary intake recommendations[J]. British Journal of Nutrition, 2010(104): 788-796.

[11] WATANABE N, YASUhide O T A, YASUJI M. Isolation and identification of alkaline lipase producing microorganisms, cultural conditions and some properties of crude enzymes[J]. Agri. Biol. Chem., 1997, 41(8): 1 353-1 358.

[12] 陆浩,杨会芳,毕艳兰. 山核桃油的理化性质及脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2010, 35(5): 73-76.

[13] AMMAR C, KHALED S, SADOK B. Kernel fatty acid and triacyl-glycerol composition for three almond cultivars during maturation[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2006, 10(81): 901-905.

表 3 湖南山核桃油的脂肪酸分析

Table 3 Fatty acids of *Carya hunanensis* Cheng et R. H. Chang oil

峰号	化合物名称	含量/%
1	十四酸(肉豆蔻酸)	痕量
2	十六酸(软脂酸、棕榈酸)	5.33
3	十八酸(硬脂酸)	5.69
4	9-十六碳烯酸(棕榈油酸)	0.083
5	顺式-9-十八碳烯酸(顺式油酸)	64.66
6	9, 12-十八碳二烯酸(亚油酸)	22.08
7	亚麻酸	1.33
Σ 饱和脂肪酸		11.02
Σ 单不饱和脂肪酸		64.66
Σ 多不饱和脂肪酸		22.08
Σ 不饱和脂肪酸		86.74