

# 油茶籽粉碎程度对水酶法提油效果的影响

## Effects of pulverization treatment on aqueous enzymatic extraction of *Camellia* seed oil

谢斌<sup>1</sup> 杨瑞金<sup>1,2</sup> 顾姣<sup>1</sup>

XIE Bin<sup>1</sup> YANG Rui-jin<sup>1,2</sup> GU Jiao<sup>1</sup>

(1. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学食品与工程国家重点实验室, 江苏 无锡 214122)

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. State Key Laboratory of Food Science & Technology and School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**摘要:** 研究油茶籽破碎程度对水酶法提取油茶籽油的得率及提油过程形成的乳状液稳定性的影响。研究表明, 当利用刀片式粉碎机将油茶籽平均粒径减小至  $37.92 \mu\text{m}$  时, 水酶法提取油茶籽油的总油得率、清油得率分别达到 96.85% 和 91.83%。当对油茶籽粉继续粉碎时, 茶籽粉的平均粒径基本保持不变, 但水酶法提油过程中乳状液稳定性增加且乳化现象加重, 导致总油得率降低, 使后续破乳工艺难度加大。干法粉碎和湿法粉碎对油茶籽水酶法提取所得的毛油品质无明显区别, 基本理化指标符合油茶籽油国家标准, 重金属含量均在  $0.005 \text{ mg/kg}$  的检出限水平以下, 表明刀片式粉碎方式是一种安全可行的油茶籽粉碎方式。

**关键词:** 油茶籽; 水酶法; 粒径; 乳状液; 粉碎方式

**Abstract:** The effect of pulverization treatment on the yield of *Camellia* seed oil and the stability of emulsion formed during the aqueous enzymatic extraction was investigated. The result showed that when the particle size of *Camellia* seed reached to  $37.92 \mu\text{m}$  by hammer mill, the yield of total oil and free oil reached 96.85% and 91.83% respectively. However, further pulverization of the *Camellia* seed had no significant change on the particle size, but the amount and stability of emulsion increased, resulting in a serious loss of the oil yield and an increase in the difficulty for the following demulsification process. There was no significant difference in the quality between the crude oils extracted from dry milling and wet milling *Camellia* seed by aqueous enzymatic extraction. The general physico-chemical indexes fitted the national standards of *camellia* oil well, and the heavy metal contents were below the detection limit in  $0.005 \text{ mg/kg}$ , which indicated that hammer mill was a safe and feasi-

ble pulverization treatment for camellia seed.

**Keywords:** *Camellia* seed; aqueous enzymatic extraction; particle size; emulsion; pulverizing mode

常见的油茶籽油提取工艺有压榨法、冷榨法、浸出法、水代法等。压榨法工艺简单, 适应性强, 但出油率低, 生产效率低, 饼渣残油量高, 并且榨油过程中有生坯蒸炒工序, 饼粕中蛋白质变性严重, 油料资源综合利用率低<sup>[2]</sup>。冷榨茶油呈天然绿色, 基本上具备脱胶或中和后油的品质, 无需精炼即可食用, 避免了与任何化学物质接触, 同时能够得到质量较高的饼粕, 在国外被冠以“冷榨天然食用油”的称号<sup>[3]</sup>。浸出法制取的茶油品质较差, 且有机试剂对人体有害, 易挥发, 污染环境<sup>[4]</sup>。郭玉宝等<sup>[5]</sup>对水代法提取茶油的可行性和工艺条件进行了研究, 确定了水代法提取茶油的最优工艺条件(料液比  $1:4.5(m:V)$ , 提取温度  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , 提取时间  $2.5 \text{ h}$ , 浆液  $\text{pH } 9.0$ )。但水代法提油过程中容易产生大量乳状液, 影响油脂利用率。

“水酶法”从植物油料中提取油脂和蛋白质的原理是利用机械作用将油料破碎后, 在水相中依靠油和非油成分对水的亲和力差异以及利用酶水解脂蛋白和脂多糖等成分帮助油脂游离出来, 再利用油与水的比重差异将二者分离<sup>[6]</sup>。孙红等<sup>[7]</sup>研究发现, 使用 Alcalase 2.4L 蛋白酶提取油茶籽油, 在最优工艺条件下提油率可达 91.24%。向娇等<sup>[8]</sup>研究发现, 在最优工艺条件下, 淀粉酶的加入可以将油茶籽油的提取率提高至 92.2%。

水酶法提油的出油率与油茶籽细胞的粉碎程度有关。油茶籽仁的含油率在 45%~50%, 脂体粒径为  $0.8 \sim 1.1 \mu\text{m}$ , 主要分布在细胞内, 与淀粉颗粒交互堆积在一起, 细胞间隙中也有分布。细胞的大小和细胞壁的厚度与细胞耐受外力撞击的程度密切相关, 而出油率与细胞粉碎程度有关, 因此, 细胞壁的厚度和细胞大小的比值与出油量和出油

**基金项目:** 国家 863 计划重点项目课题(编号:2013AA102013)

**作者简介:** 谢斌, 男, 江南大学在读硕士研究生。

**通讯作者:** 杨瑞金(1964—), 男, 江南大学教授, 博士, 博士生导师。

Email: yrj@jiangnan.edu.cn

**收稿日期:** 2015-11-07

率密切相关。郭华等<sup>[9]</sup>在研究不同来源油茶籽的细胞形态时发现油茶籽细胞壁的厚度与细胞大小的比值大于花生的比值,由此可推测破坏油茶籽细胞壁所用的机械力应该要大于破坏花生细胞壁的。

孙红等<sup>[7]</sup>在研究油茶籽粒径变化对水酶法提取油茶籽油效果的影响时,发现减小油茶籽粉的粒径有利于提高油茶籽油的得率,但是当粉碎原料使其粒径减小到一定程度后,机械能量的继续输入对油茶籽原料的粒径影响不大,总油得率趋于稳定,而油茶籽清油得率却出现降低趋势。本试验拟重点研究油茶籽的粉碎程度对水酶法提取油茶籽油和粉碎过程对乳状液稳定性的影响,并探讨产生上述现象的原因。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 原料、试剂

脱壳油茶籽:江西瑞金产;

无水乙醇、氢氧化钠、石油醚、无水乙醚等:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

Alcalase 2.4L蛋白酶:酶活 $25 \times 10^4$  U/g,诺维信公司。

### 1.2 主要设备

电子天平:PL2002型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DGG-9070A型,中国上海森信实验仪器有限公司;

自动脂肪测定仪:SZC-101型,上海纤检仪器有限公司;

酶反应器:自制;

pH计:DELTA320型,上海梅特勒公司;

离心机:LXJ-II型,上海医用分析仪器厂;

台式离心机:CT14D型,上海天美生化仪器设备工程有限公司;

激光粒度分析仪:S3500型,美国Microtrac公司;

超级恒温循环槽:MP-501A型,上海一恒科技有限公司;

中药粉碎机:DFY-500型,温岭市林大机械有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 油茶籽主要成分测定

(1)水分:参照GB/T 5009.3—2003测定。

(2)粗脂肪:参照GB/T 5009.6—2003测定。

(3)粗蛋白:参照GB/T 5009.5—2003测定。

(4)灰分:参照GB/T 5009.4—2003测定。

(5)粗纤维:参照GB/T 5515—2008测定。

(6)淀粉:参照GB/T 5514—2008测定。

#### 1.3.2 油茶籽油的基本理化指标测定

(1)酸值:参照GB/T 5530—2005测定。

(2)过氧化值:参照GB/T 5538—2005测定。

(3)皂化值:参照GB/T 5534—1995测定。

(4)水分及挥发物含量:参照GB/T 5528—1995测定。

(5)折光指数:参照GB/T 5527—1985测定。

#### 1.3.3 油茶籽油的脂肪酸组成测定 采用气相色谱法(GC)。

(1)脂肪酸甲酯化:取样品油0.15 g左右于20 mL具塞试管中,加入2 mL 0.5 mol/L的氢氧化钠甲醇溶液于65 ℃

恒温30 min,加入2 mL三氟化硼乙醚甲醇溶液(体积比1:3)继续加热30 min(充分摇晃),冷却至室温后加入2 mL正己烷摇晃,静置分层,加入饱和氯化钠溶液提升有机相,取上层有机相1.5 mL,加入少量无水硫酸钠干燥,10 000 r/min离心5 min后过膜,进行GC分析。

(2)GC条件:CP-Sil88(100 m×0.25 mm×0.20 μm)色谱柱;载气:高纯氦气;柱流量:1.2 mL/min;柱温:初温145 ℃保温10 min,以2 ℃/min的速率升温至185 ℃并保温15 min,再以2 ℃/min的速率升温至215 ℃并保温15 min;进样口温度250 ℃;分流比15:1;进样量:0.5 μL。

#### 1.3.4 油茶籽的粉碎

(1)干法粉碎:利用刀片式粉碎机(中药粉碎机),对脱壳后的油茶籽仁进行撞击、剪切式粉碎。粉碎不同时间、次数,得到不同粒径的油茶籽粉。

(2)湿法粉碎:利用胶体磨设备,将油茶籽仁与去离子水按比例混合后进行粉碎。胶体磨粉碎时循环不同次数,得到不同粒径的油茶籽仁浆料。

1.3.5 油茶籽粉碎后的粒径测定 取不同粉碎程度的油茶籽粉0.5 g置于50 mL去离子水中,在室温下搅拌使原料均匀分散在液体中。取适量料液滴入激光粒径分析仪样品池中进行测试,得出结果为体积平均粒径。

1.3.6 水酶法提取油茶籽油 准确称取不同粉碎程度的油茶籽粉各80 g于自制500 mL酶反应器中,加入400 mL去离子水充分混合,经超级恒温循环槽升温至60 ℃,调节反应条件至酶的最适作用条件,搅拌酶解3 h后在3 000 r/min的转速下离心10 min,得到清油、乳状液、水解液和渣。收集各相,分析数据。

1.3.7 乳状液 Zeta 电位测定 按照1.3.5中的工艺制取油茶籽油乳状液,不同粉碎样品所得的乳状液各取1 g,用去离子水将乳状液稀释100倍。打开多角度粒度与高灵敏度Zeta电位分析仪,将制备好的样品(约1.3 mL)装入样品池,插入干净的电极,样品液完全浸没电极片,极板间无气泡,样品池表面擦干,连接电极线,再将样品池放入仪器的样品槽内。设置好测量参数之后开始测量,收集数据进行分析。

1.3.8 指标及计算 总得油率、清油得率及渣相残油率分别按式(1)~(3):

$$A = \frac{m_2 + m_3 + m_4}{m_1} \times 100\%, \quad (1)$$

$$B = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%, \quad (2)$$

$$C = \frac{m_5}{m_1} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

A——总得油率,%;

B——清油得率,%;

C——渣相残油率,%;

$m_1$ ——原料中油脂质量,g;

$m_2$ ——清油质量,g;

$m_3$ ——乳状液中油脂质量,g;

$m_4$ ——水解液中油脂质量,g;

$m_5$ ——渣相中油脂质量,g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 油茶籽主要成分

由表 1 可知,油茶籽仁中粗脂肪高达 49.95%,属于高脂肪含量油料。但是油茶籽的蛋白含量仅为 8.34%,与花生、葵花籽等原料相比较低,因此在提油过程中由于蛋白而引起的乳化现象可能会减少。与此同时,油茶籽仁中的茶皂素作为天然表面活性剂,具有良好的起泡性与稳泡性<sup>[10]</sup>,在提油过程中会造成一定程度的乳化。

表 1 油茶籽仁主要成分

Table 1 The main ingredients of *Camellia* seed kernel %

水分	粗脂肪	粗蛋白	灰分	茶皂素	粗纤维
6.2±0.02	49.95±0.05	8.34±0.08	2.86±0.02	26.41±0.11	16.3±0.24

### 2.2 粉碎程度对提油效果的影响

对不同粉碎程度的油茶籽原料进行提油,发现粉碎粒径对总油得率、清油得率、乳状液含油率及渣相残油率皆有影响,分别见图 1~4。

由图 1 可知,平均粒径在 59.75  $\mu\text{m}$  时总提油率最低,说明在这个粉碎程度下的原料中还有部分未被破碎的含油细胞。随着粉碎粒径的降低,总得油率上升。平均粒径从 41.46  $\mu\text{m}$  减小至 37.92  $\mu\text{m}$  时,总得油率增加的幅度最大,即体积平均粒径从 59.75  $\mu\text{m}$  降至 41.46  $\mu\text{m}$  时,细胞破碎程度有了质的变化,使得更多的油脂从细胞中游离出来。当粉碎

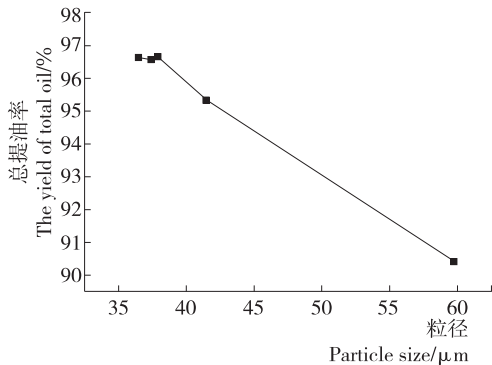


图 1 粒径对总提油率的影响

Figure 1 The influence of different particle size on total oil yield

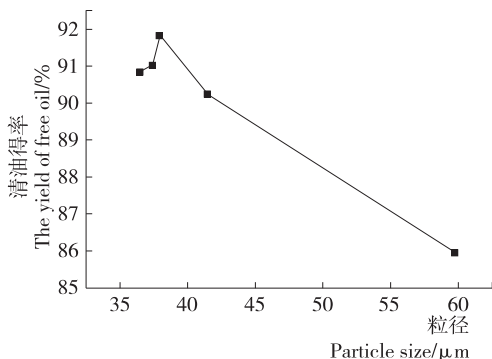


图 2 粒径对清油得率的影响

Figure 2 The influence of different particle size on free oil yield

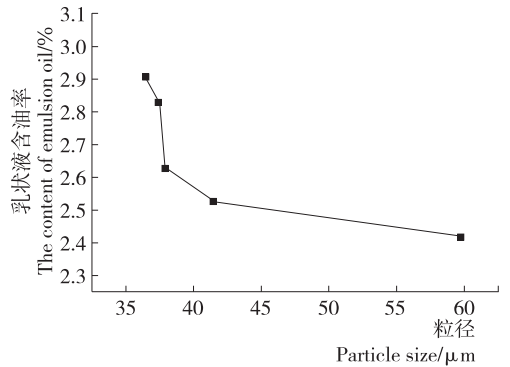


图 3 粒径对乳状液含油率的影响

Figure 3 The influence of different particle size on emulsion oil yield

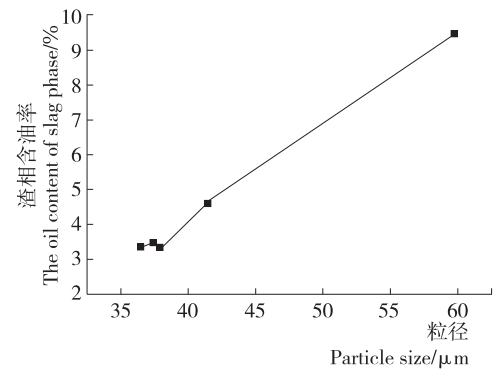


图 4 粒径对渣相含油率的影响

Figure 4 The influence of different particle size on residual oil yield

粒径达到 37.92  $\mu\text{m}$  时,油茶籽的总得油率达到最高水平,为 96.85%。继续粉碎,总得油率上升趋势变缓,在平均粒径减小到一定程度后,总得油率水平达到极限。

由图 2、3 可知,平均粒径为 37.92  $\mu\text{m}$  时清油得率最高。在此条件下的油茶籽原料既得到充分破碎,又未使蛋白体在油脂周围过度分散,原料溶于反应液中时,油茶籽细胞内游离油被释放得最多,且形成乳状液相对不稳定。继续粉碎,由于机械能量过量输入使提油过程中乳化现象加重,清油得率为 90.84%,下降了 1% 左右,乳状液含油量占总油的比例不断提高。朱凯艳等<sup>[11]</sup>通过常规粉碎方式处理花生原料时发现,过度粉碎会导致水酶法提取花生油的清油得率下降,发现了过度粉碎的弊端。但油茶籽原料中蛋白含量明显低于花生,因此过度粉碎导致的清油得率下降现象有所缓解。

由图 4 可知,随着物料粒径的减小,提油后所得油茶籽渣相残油率相应降低。平均粒径在 59.75  $\mu\text{m}$  时的渣相残油率为 9.41%,已经达到较低水平,说明此时粉碎机已将大部分的油茶细胞破碎。粒径为 37.92  $\mu\text{m}$  时渣相残油率达到最低水平,之后渣相残油率降低速度趋缓,继续粉碎对渣相残油率的改变不大。

### 2.3 粉碎程度对提油所得乳状液稳定性的影响

乳状液的比重介于水相与油脂之间,离心时会发生分离不明显的现象,导致水相或者油脂中残留一定量的乳状液,且破乳工艺不成熟,造成乳状液中油茶籽油的损失。因此必

须降低乳状液的稳定性,更有效地回收其中的油茶籽油。Zeta 电位绝对值越高,粒子间排斥力越大,胶体体系稳定性越高,对于水包油型乳状液,电位评价能定性分析液珠表面电荷,进而表征乳状液的稳定性情况<sup>[12]</sup>。粒径与乳状液稳定性的关系见图5。由图5可知,平均粒径在37.92 μm之前所得乳状液的电位绝对值在不断减小,说明乳状液的稳定性在逐渐降低,粒径为37.92 μm时电位绝对值到达最低(-12.51 mV),之后随着粉碎粒径的减小,电位绝对值在不断上升,一定程度上说明乳状液变得更稳定。从乳状液含油量占总油的比例可以看出,当乳状液的量增加且稳定性变强时,将会影响清油得率,制约生产效率。

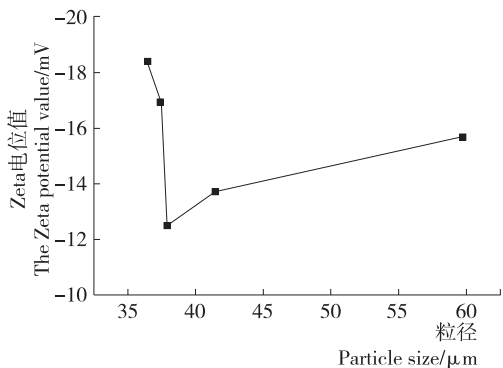


图5 粒径与乳状液稳定性的关系

Figure 5 The relationship between different degree of crushing and emulsion stability

### 2.4 粉碎方式对油茶籽油品质的影响

表2~4分别显示了干法粉碎和湿法粉碎对油茶籽水酶法提取所得毛油的基本理化指标、主要脂肪酸组成和重金属含量的影响。由表2~4可知,经干法粉碎后的原料通过提油所得油茶籽油品质与湿法粉碎所得油茶籽油并无明显区

表2 不同粉碎方式水酶法提取所得油茶籽毛油的基本理化指标

Table 2 The basic physical and chemical indicators of *Camellia* seed oil from different ways of crushing

粉碎方式	酸值/(mg KOH · g <sup>-1</sup> )	过氧化值/(mmol · kg <sup>-1</sup> )	皂化值/(mg KOH · g <sup>-1</sup> )	水分/%
法粉碎	0.41±0.02	0.91±0.01	193.6±0.1	0.34±0.01
湿法粉碎	0.82±0.02	1.86±0.01	193.3±0.1	0.29±0.01

表3 不同粉碎方式水酶法提取所得油茶籽油的主要脂肪酸组成

Table 3 The main fatty acid composition of *Camellia* seed oil from different ways of crushing %

脂肪酸	干法粉碎	湿法粉碎
十六碳酸甲酯(C16:0)	8.35	8.57
十八碳酸甲酯(C18:0)	2.66	2.48
顺-9-十八碳一烯酸(C18:1 n9c)甲酯	79.35	79.66
顺,顺-9,12-十八碳二烯酸甲酯(C18:2 n6c)	8.04	8.03
顺,顺-11,14-二十碳二烯酸甲酯(C20:2)	3.31	3.40
顺-11-二十碳一烯酸甲酯(C20:1)	0.35	0.42

表4 不同粉碎方式水酶法提取所得油茶籽油的重金属含量  
Table 4 The heavy metal content of *Camellia* seed oil from different ways of crushing

重金属	检出限/(mg · kg <sup>-1</sup> )	干法粉碎	湿法粉碎
铅	<0.005	未检出	未检出
铬	<0.050	未检出	未检出
镉	<0.005	未检出	未检出

† 重金属检出限参考 EN 15763;2009 以及 EN 14082;2003。

别,油茶籽油中各脂肪酸组成与文献<sup>[13]</sup>报告相近。油茶籽毛油的基本理化指标符合油茶籽油(GB 11765—2003)标准,可简化后续精炼工艺。无论是湿法粉碎还是干法粉碎,水酶法得到的油茶籽油的重金属含量均在0.005 mg/kg的检出限水平以下。说明刀片式粉碎方式对水酶法提取的油茶籽油的品质不会造成影响,特别是没有带入重金属污染,是一种安全可行的油茶籽粉碎方式。

### 3 结论

利用刀片式粉碎机(中药粉碎机)将去壳油茶籽仁粉碎,随着粉碎次数增加,油茶籽仁体积平均粒径不断减小,当平均粒径降至36.48 μm时趋于稳定。通过水酶法提取油茶籽油研究发现,油茶籽仁粉碎程度对提取油茶籽油的效果影响很大。适度粉碎在降低油茶籽仁平均粒径的同时提高了油茶籽油提取率,总提油率可达96.66%。但是,当粒径降低至一定程度后继续粉碎,会出现油与蛋白过度分散现象,从而导致提油工艺过程中乳状液的数量和稳定性增加,加大了从乳状液中提取油脂的工作量与难度。

### 参考文献

- [1] 刘振香, 陈盛. 茶油的提取工艺研究进展[J]. 农产品加工, 2011(10): 111-113.
- [2] 吴卫国, 叶伟铎. 茶油冷榨加工技术[J]. 安徽农学通报, 2010(23): 158.
- [3] 杨辉. 茶油提取新工艺及其品质的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012: 9-10.
- [4] 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.
- [5] 华娣, 许时婴, 王璋, 等. 酶法提取花生油花生水解蛋白的研究[J]. 食品与机械, 2006, 22(6): 16-19.
- [6] 孙红, 费学谦, 方学智. 油茶籽油水酶法制取工艺优化[J]. 中国油脂, 2011(4): 11-15.
- [7] 向娇, 郭华, 肖丽飞. 水酶法提取油茶籽油工艺条件优化研究[J]. 湖南农业科学, 2015(2): 82-85.
- [8] 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(1): 83-86.
- [9] 彭游, 柏杨, 喻国贞, 等. 茶皂素的提取及应用研究新进展[J]. 食品工业科技, 2013(10): 357-362.
- [10] 朱凯艳, 张文斌, 杨瑞金, 等. 粉碎处理对花生水酶法提取油脂和蛋白质的影响[J]. 食品与机械, 2012, 28(2): 119-122.
- [11] 甘亮, 张晨, 牛玉莲, 等. 乳状液稳定性影响因素及检测方法综述[J]. 日用化学品科学, 2014(3): 22-26.
- [12] 杨辉, 赵曼丽, 范亚苇, 等. 不同提取方法所得茶油的品质比较[J]. 食品工业科技, 2012(11): 267-269.