

不同提取方法所得茶油的品质比较

杨 辉, 赵曼丽, 范亚苇, 邓泽元*, 熊 华

(南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西南昌 330047)

摘要:通过茶油的感官指标、理化指标及部分功能性成分含量, 比较水酶法、水代法、压榨法、超临界CO₂萃取法以及有机溶剂浸出法所得茶油的品质。结果表明, 水代法和水酶法茶油的感官指标和理化指标相近, 并优于其他方法所提茶油。茶油中的维生素E(V_E)几乎全部是α-V_E。压榨茶油中角鲨烯含量最高, V_E含量最低; 超临界提取的茶油中V_E含量最高, 水代法、水酶法与浸出法所得茶油角鲨烯和V_E含量相近。各方法提取的茶油中脂肪酸组成没有显著差异。

关键词:提取方法, 茶油, 品质比较

Comparing quality of *camellia* oil extracted by different methods

YANG Hui, ZHAO Man-li, FAN Ya-wei, DENG Ze-yuan*, XIONG Hua

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: According to sensory index, physicochemical index and some active components content of *camellia* oil, the quality of *camellia* oil extracted by different methods as aqueous enzymatic extraction, aqueous extraction, pressing process, supercritical CO₂ extraction and organic solvent lixiviation process was compared. The results showed that the sensory and physicochemical index of *camellia* oil extracted by aqueous enzymatic and aqueous process was similarity and better than that extracted by other ways. The V_E in *camellia* oil was nearly all α-V_E. The oil by pressing has highest squalene content and lowest V_E content, and the oil of supercritical process has highest V_E content. The squalene content and V_E content of *camellia* oil extracted by aqueous enzymatic, aqueous, solvent extraction were similar. The fatty acids composition of *camellia* oil extracted by all these methods had no significant differences.

Key words: extracting methods; *camellia* oil; quality comparing

中图分类号: TS201.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2012)11-0267-04

油茶(*Camellia oleifera* Abel.)是我国特有的油料树种, 是山茶科山茶属多年生木本植物; 茶油(*Camellia oil*)是从其种子中获得的油脂, 系世界四大木本植物油之一。茶油透明、色浅、味香, 是一种的优质食用油, 其脂肪酸组成与橄榄油相似, 素有“东方橄榄油”之称^[1]。茶油中的不饱和脂肪酸达90%以上, 主要为油酸和亚油酸, 并富含角鲨烯、维生素和茶多酚等多种功能性成分。茶油具有明显的降血压、降血脂、预防心血管疾病以及防癌抗癌的功效^[2-3], 在保健用油、化妆品用油和医药用油等领域有重要应用^[4]。近年来, 广大学者对油脂的提取方法进行多种探索, 现在茶油的提取方法主要有压榨法、有机溶剂浸出法、超临界CO₂萃取法、水代法以及水酶法。目前, 茶油工厂或企业多数采用传统的压榨法, 或者“预榨浸出法”即先对茶籽进行压榨再用溶剂浸提的方法^[5]; 而其他提取方法主要停留在实验室阶段。各种提取方法各有所长, 其提取率和油脂品质也各不相同。本研究从提取茶油的品质出发, 探讨了不同方法提取的茶油的感官指标、理

化指标、功能成分指标及其脂肪酸组成, 为茶油提取方法的研究和工业应用提供一定的科学数据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

茶籽 江西宜春青龙高科有限公司提供; 正己烷、甲醇、乙腈、乙酸甲酯 TEDIA公司, 色谱纯; 三氯乙酸 南昌鑫光精细化工厂, 分析纯; 石油醚 天津大茂化学试剂厂, 分析纯; Viscozyme L Novozymes公司; 维生素E、角鲨烯 Sigma公司, 纯度≥96%。

HA120-50-01超临界CO₂萃取装置 中国江苏南华安超临界萃取有限公司; SSYZ12/12冷榨机 中国安陆市天星粮油机械设备有限公司; Agilent 1100高效液相色谱仪(配有可变波长紫外检测器、荧光检测器和HPCORE安捷伦化学工作站)、Agilent 6890N型气相色谱仪(配有B.01.03安捷伦化学工作站) 美国Agilent公司; 2WAJ阿贝折射仪 中国上海豫光仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 茶油的提取 冷榨茶油^[6]: 茶籽脱壳, 轧胚(约3mm厚), 冷榨(水分含量控制6%~8%, 入榨温度控制50℃以下), 过滤得到清油, 真空干燥(在江西宜春青龙高科有限公司完成)。

水酶法^[7]: 称取适量已过20目筛的茶籽粉, 按料

收稿日期: 2011-10-31 * 通讯联系人

作者简介: 杨辉(1987-), 男, 硕士研究生, 主要从事油脂加工及应用方面的研究。

基金项目: 江西省科技重大专项(赣科发[2010]J217)。

液比1:3 (w/v) 加水, 用稀酸稀碱调pH至7, 90℃水浴30min, 稍冷后加入1% (w/w) 中性蛋白酶, 45℃保持2h, 然后4200r/min离心10min, 取上层清油真空干燥。

水代法⁸: 称取适量已过20目筛的茶籽粉, 按料液比1:4.5 (w/v) 加水, 用稀酸稀碱调pH至9, 75℃提取2.5h, 然后4200r/min离心10min, 取上层清油真空干燥。

浸出法: 称取适量已过20目筛的茶籽粉, 按料液比1:8 (w/v) 加石油醚, 缓慢搅动下放置24h, 抽滤, 挥干溶剂, 真空干燥。

超临界CO₂萃取法⁹: 称取适量已过20目筛的茶籽粉, 用超临界萃取(40℃, 25MPa) 2h, 得到茶油真空干燥。

1.2.2 理化指标评定 密度测定: 按照国标GB 5526-1985方法测定; 折光率测定: 按照国标GB5527-1985方法测定; 酸价测定: 按照国标GB/T 5530-2005方法测定; 过氧化值测定: 按照国标GB 5538-2005方法测定。

1.2.3 维生素E和角鲨烯分析 角鲨烯含量采用高效液相色谱法(HPLC)¹⁰进行测定。色谱柱为Eclipse XD-C₁₈ (250mm×4.6mm, 5μm, Agilent), 流动相: 乙腈: 甲醇=60:40 (v/v), 流速: 2.0mL/min, 进样量为10μL, 柱温为30℃, 分析时长35min, 紫外检测波长: λ=210nm。

维生素E含量采用反相高效液相色谱-荧光检测法¹¹进行测定。色谱柱为Eclipse XD-C₁₈ (250mm×4.6mm, 5μm, Agilent), 流动相: 甲醇: 水=98:2 (v/v), 流速为0.8mL/min, 进样量3μL, 柱温为25℃, 分析时长为25min, 荧光检测波长: λ_{ex}=295nm, λ_{em}=325nm。

1.2.4 脂肪酸组成分析 采用气相色谱法(GC)对茶油中的脂肪酸组成进行分析测定¹²。

色谱条件: 色谱柱采用CP-Sil88熔融石英毛细管柱(100m×0.25mm, Chrompack, Bridgewater, NJ); 载气为H₂, 燃烧气为N₂、H₂和空气; 进样口的温度为250℃, 压力为24.52psi, 总流量为29.4mL/min; 气相色谱柱的柱压为24.52psi, 柱内流速为1.8mL/min; 炉温为程序升温: 45℃保持4min, 以13℃/min升至175℃; 175℃保持27min, 以4℃/min升至215℃; 215℃保持35min; 检测器的温度为250℃, 氢气流速为30.0mL/min, 空气流速为300mL/min, 氮气流速为30.0mL/min。

2 结果与讨论

2.1 茶油感官评定

不同提取方法得到的茶油呈现不同透明度、色泽、气味等。如表1所示, 其中以水酶法和水代法得到的茶油颜色最浅和清亮; 以超临界萃取法得到的茶油颜色最深, 且含杂质较多, 这是因为临界状态下CO₂萃取能力很强, 一些色素等杂质被萃取出来; 浸提茶油呈棕黄色, 说明有较多的脂溶性或者非极性色素被

提取出来; 压榨茶油色泽也较深, 有少许杂质, 这可能跟榨膛内温度和压力有关, 因为随着螺旋杆的推进, 榨膛温度和压力也会不断升高。水酶法、水代法和压榨法所得的茶油具有茶油的固有清香味, 且无异味。综合比较可知, 水酶法和水代法提取的茶油在感官品质方面有一定优势。

表1 不同提取方法所得茶油的感官指标
Table 1 Sensory index of *camellia* oil extracted by different methods

感官指标	提取方法				
	水酶法	水代法	压榨法	浸出法	超临界法
透明度	澄清、透明	澄清、透明	透明	透明	浑浊
色泽	浅黄	浅黄	黄色	棕黄	棕色
杂质	无	无	少量	无	少量
气味	茶油固有清香	茶油固有清香	茶油固有清香	异味	异味

2.2 茶油理化品质指标

表2为不同提取方法所得茶油的理化指标。结果表明, 浸提茶油的密度最大, 这可能是由于有机试剂有很强的溶解性造成的; 水酶法与压榨法、超临界萃取法所得茶油的折光率相近, 而浸提茶油的折光率相对较低; 超临界法和压榨法所得茶油的酸价较高; 浸出法所得茶油的过氧化值最大。

酸价是脂肪中游离脂肪酸含量的标志, 而游离脂肪酸的含量与油脂的品质有关, 因此酸价常作为油脂的衡量指标之一; 过氧化值反映的是油脂氧化酸败的程度, 油脂在氧化酸败时形成活性很强的过氧化物, 因此过氧化值也常常作为油脂的质量指标。酸价越小, 过氧化值越低, 说明油脂质量越好, 新鲜度越好^[13-15]。

从表2可知水酶法和水代法各项指标都很接近, 与其它提取方法所得茶油相比, 酸价和过氧化值均为最小。这说明酶解没有对茶油的品质指标产生影响, C. Soto等研究也表明酶的加入不会影响油脂的特性¹⁶。超临界茶油酸价最高, 压榨法次之, 浸出法居中且比水酶和水代法稍高, 这是因为超临界CO₂有较强的溶解游离脂肪酸的能力¹⁷, 而这种能力大于压榨时游离脂肪酸被压榨出来的能力, 更大于游离脂肪酸在石油醚中的溶解能力; 水酶法和水代法提取的茶油, 因为游离脂肪酸会有部分溶于水使油脂酸价降低。浸出茶油的过氧化值最高, 超临界茶油和压榨茶油次之, 水酶法和水代法茶油较低, 说明油脂酸败形成的氧化物在石油醚中溶解能力大于超临界CO₂的溶解能力, 且这些物质在水中也有一定的溶解度, 使油脂过氧化值降低。由此可见, 从理化指标方面考虑, 水酶法和水

表2 不同提取方法所得茶油的理化指标

Table 2 Physicochemical index of *camellia* oil extracted by different methods

理化指标	提取方法				
	水酶法	水代法	压榨法	浸出法	超临界法
密度 (g/mL)	0.913±0.001	0.915±0.003	0.923±0.007	0.929±0.005	0.920±0.003
折光率	1.4689±0.0004	1.4684±0.0007	1.4694±0.0002	1.4665±0.0001	1.4692±0.0001
酸价 (mg/g KOH)	0.25±0.007	0.26±0.006	0.90±0.009	0.39±0.011	1.17±0.005
过氧化值 (mmol/L)	0.55±0.021	0.52±0.026	0.94±0.031	1.68±0.042	1.26±0.022

表3 不同提取方法所得茶油的角鲨烯含量

Table 3 Squalene content of *camellia* oil extracted by different methods

提取方法	水酶法	水代法	压榨法	浸出法	超临界萃取法
角鲨烯含量 ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0.0840 \pm 0.0004	0.0882 \pm 0.0001	0.1136 \pm 0.0009	0.0902 \pm 0.0004	0.1028 \pm 0.0010

表4 不同提取方法所得茶油的 V_E 含量

Table 4 V_E content of *camellia* oil extracted by different methods

提取方法	水酶法	水代法	压榨法	浸出法	超临界萃取法
V_E 含量 ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0.2567 \pm 0.0005	0.2545 \pm 0.0007	0.0122 \pm 0.0002	0.2739 \pm 0.0013	0.3014 \pm 0.0024

代法提取的茶油品质较其他三种品质更好。

2.3 角鲨烯和 V_E 含量

2.3.1 角鲨烯含量 角鲨烯溶液标准曲线的回归方程为 $y=22.368x-49.190$ (其中 x : 浓度, $\mu\text{g}/\text{mg}$; y : 峰面积), 线性相关系数 $R^2=0.9991$ 。通过对茶油中角鲨烯含量的测定可知, 压榨茶油含量最高, 为 $0.1136\mu\text{g}/\text{mg}$; 超临界次之, 水酶法、水代法茶油跟浸提茶油含量差不多, 分别为 0.0840 、 0.0882 和 $0.0902\mu\text{g}/\text{mg}$ (见表3)。从结果可知, 超临界 CO_2 萃取角鲨烯能力大于石油醚。研究表明, 茶油中角鲨烯含量不但随提取工艺不同而不同, 而且跟所用试剂有关, 李冬梅等测得茶油中角鲨烯含量从高到低依次为正己烷浸出法、压榨法、石油醚浸出法^[8], 与本文吻合。

2.3.2 V_E 含量 V_E 标准曲线的回归方程为 $y=6.0325x+1.7893$ (其中 x : 浓度, $\mu\text{g}/\text{mg}$; y : 峰面积), 线性相关系数 $R^2=0.9976$, V_E 标准溶液及样品的分离色谱图见图1。从图1可知, 茶油只含有 α - V_E , 不含有 β - V_E 、 δ - V_E 和 γ - V_E 或者其含量低于HPLC的检出限。通过对茶油中 V_E 含量(表4)的测定可知, 超临界提取的茶油 V_E 最高达 $0.3014\mu\text{g}/\text{mg}$; 水酶法、水代法与浸提法所得茶油的 V_E 含量相近, 分别为 0.257 、 0.255 和 $0.274\mu\text{g}/\text{mg}$; 压榨茶油中的 V_E 含量最低, 仅为 $0.0122\mu\text{g}/\text{mg}$, 这可能是因为压榨时榨膛内温度和压力很高, 造成 V_E 损失较大。

2.4 脂肪酸组成分析

表5为不同提取方法得到的茶油的GC色谱分析结果。结果表明, 茶油中不饱和脂肪酸达到近90%, 其中不饱和脂肪酸主要为油酸和亚油酸, 二者含量之和高达75%~85%。饱和脂肪酸主要为棕榈酸和硬脂酸, 两者总含量仅为10%左右。

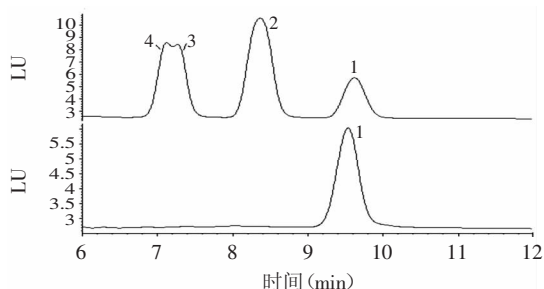


图1 V_E 标准品和样品HPLC图谱

Fig.1 HPLC chromatogram of Vitamin E standard and sample
注: 1: α - V_E ; 2: β - V_E ; 3: δ - V_E ; 4: γ - V_E 。

从表5可知, 不同提取方法得到的茶油的各种脂肪酸百分含量非常相似, 表明不同提取方法对茶油的脂肪酸组成没有影响。

表5 不同提取方法所得茶油的脂肪酸组成(%)

Table 5 Fatty acids composition of *camellia* oil extracted by different methods (%)

脂肪酸	浸出法	水代法	水酶法	超临界萃取	压榨法
C16:0	8.9684	8.7521	8.7314	8.9574	8.8083
C18:0	2.2200	2.1162	2.1322	2.2011	2.1754
9t C18:1	0.2632	0.1432	0.1423	0.1488	0.1805
11t C18:1	0.2586	0.1576	0.1505	0.1817	0.1767
6c C18:1	0.1405	0.1463	0.1455	0.1450	0.2012
9c C18:1	78.2698	78.9905	79.0741	78.6198	78.5255
11c C18:1	1.4858	1.4623	1.4562	1.4829	1.5514
9c,12c C18:2n-6	7.5025	7.1920	7.1806	7.2936	7.1681
11c C20:1	0.4061	0.4094	0.4123	0.3922	0.4050
C18:3n-3	0.2896	0.2756	0.2718	0.2733	0.3006

3 结论

水酶法和水代法提取茶油各项指标都相近, 与其它提取方法所得茶油相比二者颜色最浅和清亮, 密度、酸价和过氧化值均为最小, 具有优良的品质。

茶油中含有少量角鲨烯和 V_E , 并且随提取方法不同两者的含量不同。压榨茶油中的角鲨烯含量最高, 而超临界提取茶油 V_E 最高; 水酶法、水代法和浸提茶油角鲨烯和 V_E 含量相近, 压榨茶油中的 V_E 含量较低。不同提取方法对茶油的脂肪酸组成没有影响。

参考文献

- [1] 郭华, 周建平, 罗军武, 等. 茶籽油的脂肪酸组成测定[J]. 中国油脂, 2008, 33(7): 71-73.
- [2] 王文杰, 陈长庚, 程剑. 茶油在医药保健方面的积极作用[J]. 中国食物与营养, 2007, 9(9): 48-51.
- [3] 廖书娟, 吉当玲, 童华荣. 茶油脂肪酸组成及其营养保健功能[J]. 粮食与油脂, 2005(6): 7-9.
- [4] 唐丽丽. 茶油加工及综合应用研究[J]. 现代农业科技, 2010(4): 375-376.
- [5] 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(5): 13-16.
- [6] 朱文鑫, 胡群亮, 相海, 等. 油菜籽直接冷榨制油工艺的研究与应用[J]. 中国油脂, 2005, 30(3): 16-18.
- [7] 方学智, 王开良, 姚小华, 等. 油茶籽仁中油脂的水酶法提取研究[J]. 林业科学研究, 2010, 23(5): 778-781.
- [8] 郭玉宝, 汤斌, 袁爱泳, 等. 水代法从油茶籽中提取茶油的工艺[J]. 农业工程学报, 2004, 24(9): 249-252.
- [9] 吴雪辉, 陈北光, 黄永芳, 等. 超临界 CO_2 萃取茶油的工艺条件研究[J]. 食品科技, 2007(2): 139-141.

(下转第274页)

表5 花生蛋白氨基酸组成含量(g/100g)

Table 5 Amino acid composition of peanut protein content

氨基酸名称	低变性花生粕	花生分离蛋白	FAO标准
赖氨酸*	2.005	2.994	5.5
苏氨酸*	1.472	2.288	4.0
苯丙氨酸*	2.908	5.039	3.0
缬氨酸*	2.185	3.727	5.0
蛋氨酸*	0.420	1.026	3.5
异亮氨酸*	1.882	3.265	4.0
亮氨酸*	3.785	6.660	7.5
谷氨酸	12.190	21.429	
甘氨酸	3.240	3.942	
丙氨酸	2.259	3.752	
半胱氨酸	0.663	1.048	
酪氨酸	2.091	3.914	
丝氨酸	2.810	4.694	
天冬氨酸	6.605	11.616	
组氨酸	1.312	2.227	
精氨酸	6.630	12.190	
脯氨酸	2.244	3.879	
必需氨基酸	14.237	23.973	
氨基酸总和	54.601	93.630	

注:*表示必需氨基酸。

氨酸和天冬氨酸的含量较高,都超过了10g/100g,将其添加到其他谷物中,起到氨基酸互补作用,对开发营养保健品有着重要作用。

制备的花生分离蛋白的纯度为94.58%,采用喷雾干燥可提高花生分离蛋白的组织状态,进而改善其乳化性、持水性等相关的特性,使其能广泛应用于肉制品、乳制品、焙烤食品及保健食品等。响应面优

(上接第266页)

- [9] 杨卫东,吴晖,赖富饶,等. 燕麦 β -葡聚糖的物理特性和生理功能研究进展[J]. 现代食品科技,2007(8):90-93.
- [10] 张琪,刘慧灵,朱瑞,等. 苦荞麦中总黄酮和芦丁的含量测定方法的研究[J]. 食品科学,2003,24(7):113-116.
- [11] 逯慎杰,刘秀河,田宝兰. 响应面分析法优化海带提取液制备工艺的研究[J]. 食品与发酵科技,2011,47(1):53-56.
- [12] 孟宪军,李斌,朱力杰,等. 响应面法优化微波辅助提取北五味子总三萜工艺[J]. 食品与生物技术学报,2011,30(1):20-24.
- [13] 赵翔,李红良,张惠妹. 响应面法优化火麻仁黄酮提取工

(上接第269页)

- [10] 梁新华,郑彩霞,张凤侠,等. 甘草角鲨烯的提取及高效液相色谱分析[J]. 北京林业大学学报,2010,32(2):123-126.
- [11] 王瑞英,汤静,张丽静,等. 高效液相色谱法测定各种植物油中维生素E含量[J]. 新疆大学学报,2003,20(4):393-395.
- [12] 陈丹萍,陈彩彦,杨富春. 食用植物油中酸价测量结果的不确定度评估[J]. 广州化工,2011,39(9):126-134.
- [13] Li Jing, Fan Yawei, Zhang Zhiwu, et al. Evaluating the trans fatty acid, CLA, PUFA and Erucic acid diversity in human milk from five regions in China[J]. Lipids, 2009, 44(4):257-271.
- [14] 鲍会梅. 色拉油中过氧化值含量测定方法的研究[J]. 粮油

化得到的花生分离蛋白提取工艺条件对实际生产具有重要的参考价值。

参考文献

- [1] 刘传富,张兆静. 花生蛋白及其在食品中的应用[J]. 中国食物与营养,2005(1):24-25.
- [2] 周瑞宝. 花生加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [3] 刘大川,张维农,胡小泓. 花生蛋白制备工艺和功能特性的研究[J]. 武汉工业学院学报,2001(4):1-3.
- [4] Ramachandran S, Singh S K, Larroche C. Oil cakes and their biotechnological applications—a review[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(10):2000-2009.
- [5] 裴剑慧,王强,周素梅. 我国花生蛋白资源的开发与利用[J]. 粮油加工与食品机械,2005(12):53-55.
- [6] 吴有炜. 实验设计和数据处理[M]. 苏州:苏州大学出版社,2002:135-142.
- [7] Jangchud A, Chinnan M S. Properties of peanut protein film: sorption isotherm and plasticizer effect[J]. Lebensam Wiss u Technol, 1999, 32:89-94.
- [8] 任健,郑喜群,王文侠,等. 葵花粕中分离蛋白的成分及特性[J]. 农业工程学报,2007,23(6):252-255.
- [9] 杨伟强,禹山林,袁涛. 碱提酸沉法制取花生分离蛋白工艺研究[J]. 花生学报,2008,37(4):12-17.
- [10] 邵佩兰,徐明. 提取大豆分离蛋白的工艺研究[J]. 粮油加工与食品机械,2005(9):47-51.
- [11] 张立伟. 富硒菜籽蛋白产品的制备、功能特性及应用研究[D]. 武汉:武汉工业学院,1995.
- [12] 王雪,王振宁. 响应面法优化超声波辅助提取黑木耳多糖的工艺研究[J]. 中国林副特产,2009,3(3):1-5.

艺[J]. 食品科学,2011,32(2):127-131.

- [14] 郭玉蓉,韩舜愈,刘鹏,等. 荞麦黄酮类化合物的提取分离及结构鉴定[J]. 食品科学,2004,25(11):131-134.
- [15] 孙丽仁,何明珍,冯育林,等. 山蜡梅叶的化学成分研究[J]. 中草药,2009,40(8):1214-1216.
- [16] 陈云龙,谢笔钧,胡慰望. 银杏叶中黄酮糖苷化合物的分离鉴定[J]. 南京林业大学学报,1997,21(2):45-47.
- [17] 逢涛,宋春满,方敦煌,等. 云南烤烟主要栽培品种化学成分比较分析[J]. 西南农业学报,2009,22(6):1562-1566.

加工,2010(5):12-15.

- [15] 冯舒,赵利军. 过问:食用植物油的酸价、过氧化值[J]. 大众标准化,2010(4):18-22.
- [16] C Soto, R Chamy, ME Zúñiga. Enzymatic hydrolysis and pressing conditions effect on borage oil extraction by cold pressing[J]. Food Chemistry, 2007, 102(3):834-840.
- [17] 刘雄,阙建全,陈宗道,等. 超临界CO₂萃取和精炼花椒籽油的研究[J]. 中国粮油学报,2003,18(4):59-62.
- [18] 李冬梅,王婧,毕良武,等. 提取方法对茶油中活性成分角鲨烯含量的影响[J]. 生物质化学工程,2006,40(1):9-12.