

不同提取方法对茶油品质的影响

刘肖丽, 吴雪辉*

(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘要:研究了亚临界流体萃取、超临界CO₂萃取、超声波提取和压榨4种方法对茶油提取率、感官品质、理化指标、营养成分和脂肪酸组成的影响。结果表明,亚临界萃取和超临界CO₂萃取两种方法的提油率高,超过96%;提取的茶油感官品质和理化指标明显优于其他两种方法,基本符合国标一级压榨成品油质量指标,可以省去现有的精炼工序;并更好的保留了茶油中V_E、多酚、黄酮、甾醇、叶绿素和类胡萝卜素等营养成分。而亚临界萃取比超临界CO₂萃取具有压力低、设备投入相对较小的优势,是一种高效益、高品质的茶油生产方法。

关键词:茶油,亚临界萃取,超临界CO₂萃取,超声波提取,压榨法,品质,营养成分

Analysis of the camellia oil by various extraction process

LIU Xiao-li, WU Xue-hui*

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Camellia oil was extracted by four methods (subcritical extraction, supercritical CO₂ extraction, ultrasonic and pressing extraction) and the indexes of the oil such as oil extracting rate, sensory and physicochemical properties, nutrient contents and fatty acid composition were studied. The results showed that subcritical and supercritical extraction had higher oil extracting rate which exceeded 96% and the oil had more vitamin E, polyphenols, flavonoids, sterols, chlorophyll and carotenoids etc. The sensory and physicochemical indexes of the subcritical and supercritical oil basically conformed to the requirements of the national first-degree standards which were better than the other two methods, so that the refinery processes could be eliminated. But the subcritical extraction was a high efficiency and high quality extracting technology which had lower machinery pressure and cost than the supercritical CO₂ extraction.

Key words: camellia oil; subcritical extraction; supercritical CO₂ extraction; ultrasonic extraction; pressing extraction; quality; nutrient contents

中图分类号: TS221

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2012)24-0307-04

茶油 (*Camellia Oil*) 是从山茶科油茶树种子中获得的, 又名茶籽油、山茶油, 是我国特有的木本油脂, 主要分布在湖南、江西、广西、广东、福建、浙江等南方省区^[1]。茶油具有极高的营养价值和保健功能。《本草纲目》记载: “茶油性偏凉, 有凉血、止血、清热、解毒之功效, 主治肝血亏损、驱虫、益肠胃、明目”。长期食用, 具有预防心血管疾病、降血压、降血脂、抗肝炎、防癌抗癌等功效^[2-3]。目前茶油的提取方法主要有压榨法和溶剂浸出法。压榨法提油率较低; 浸出法一般是对压榨后的茶饼进行浸出, 将茶饼中残留的油脂提取出来, 提高出油率, 但浸出得到的油脂需要较多的后处理工序, 工艺复杂, 还容易造成环境污染^[4]。随着科学技术的发展, 超声波提取技术^[5]、超临界CO₂萃取技术^[6]、亚临界流体萃取技术^[7]在茶油提取中的应用研究越来越多。为了充分合理的利用我国较为珍贵、稀少的油茶资源, 本研究在前期基础上, 采用

亚临界流体萃取、超临界CO₂萃取、超声波提取和压榨4种方法提取茶油, 探讨不同提取方法对茶油提取率、品质和营养成分以及脂肪酸组成的影响, 通过详细的对比分析, 提出一种高效优质的茶油生产工艺, 促进茶油产业的发展。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

原料油茶籽 由华南农业大学经济林研究中心提供; 没食子酸 北京鼎国生物技术有限责任公司, 分析纯; β-谷甾醇 浙江大为药业有限公司, 分析纯; 丙酮、三氯化铁、丁烷、三氯甲烷、硫代硫酸钠、石油醚、甲醇、可溶性淀粉、乙醇、正己烷、硫酸、冰乙酸、氢氧化钾、邻苯二甲酸氢钾、盐酸、硝酸铝、碳酸钠、碘化钾 均为分析纯。

CBE-5L亚临界流体萃取实验室成套装置 河南省亚临界生物技术有限公司; SFE-1L超临界萃取CO₂萃取设备 广州汉维冷气机电有限公司; KQ-50DB数控超声波仪器 上海精密仪器生产有限公司; 6YL-75螺旋榨油机 北京中天金谷电镀机械设备有限公司; 罗维朋比色计 上海精密科学仪器有限公司; 754紫外-可见分光光度计 上海菁华科技仪器

收稿日期: 2011-06-22 * 通讯联系人

作者简介: 刘肖丽 (1987-), 女, 在读硕士, 研究方向: 食品加工、保藏与包装。

基金项目: 广东省科技计划项目 (2009B030802043)。

表1 茶油感官品质综合评价标准

Table 1 Sensory evaluation standers of the camellia oil

评价等级	色泽	气滋味	透明度	加热试验	冷冻试验
5分	黄值35,红值0~0.4	具有浓郁的油茶籽油固有的气味和滋味,无异味	澄清透明	黄值35,红值增加0~0.08	澄清透明
4分	黄值35,红值0.4~0.8	具有较浓的油茶籽油固有的气味和滋味,无异味	比较透明	黄值35,红值增加0.08~0.16	比较透明
3分	黄值35,红值0.8~1.2	具有油茶籽油固有的气味和滋味,无异味	一般	黄值35,红值增加0.16~0.24	一般
2分	黄值35,红值1.2~1.6	不具有油茶籽油固有的气味和滋味,无异味	少量沉淀	黄值35,红值增加0.24~0.32	少量沉淀
1分	黄值35,红值1.6~2.0	不具有油茶籽油固有的气味和滋味,有异味	浑浊	黄值35,红值增加0.32~0.4	浑浊

有限公司;SHZ-D循环水式真空泵 巩义市予华仪器有限责任公司;RE-52AA旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱 上海新苗医疗器械制造有限公司;电热恒温水浴锅 上海悦丰仪器仪表有限公司;HP6890气相色谱-HP5898质谱联用仪(GC-MS) 美国Agilent公司。

1.2 实验方法

称取一定量经干燥后去壳、粉碎至一定粒度的油茶籽,分别采用亚临界萃取(以丁烷为溶剂,提取条件为:料溶比1:4,萃取温度35℃,萃取次数3次,每次30min)、超声波提取^[5]、超临界CO₂萃取^[6]和压榨等4种方法提取茶油,精确称取得到的茶油重量(辅以提取后物料差值),并按下式计算茶油提取率。

$$\text{提取率}(\%) = \frac{G_2}{G_1 X_1} \times 100$$

式中,G₁—油茶籽的质量,g;G₂—萃取出的油脂的质量,g;X₁—油茶籽中油脂含量,%。

1.3 分析检测方法

油茶籽原料中油脂含量:采用索氏抽提法^[8]。

茶油品质指标测定:色泽:罗维朋比色法(GB 5525-1985);酸值:中和滴定法(GB 5530-2005);过氧化值:硫代硫酸钠滴定法(GB 5538-2005);水分及挥发物:干燥法(GB/T 5528);不溶性杂质:石油醚分离法(GB 5529);磷脂含量:钼蓝比色法(GB 5537-1985);皂化值:滴定法(GB 5534-1995);冷冻实验:按照GB 17756-1999A进行;加热实验及烟点:按照GB 5531-2008进行。

茶油中营养成分的测定:多酚含量测定:采用Folin-Ciocalten法^[9],以没食子酸为标准品;黄酮类物质含量测定:硝酸铝-亚硝酸钠比色法^[10];V_E测定:高效液相色谱法(GB/T 5009.82-2003);类胡萝卜素含量测定:紫外分光光度法;叶绿素的含量测定:分光光度法(SN/T 0801.21-2001);植物甾醇含量测定:采用磷硫铁比色法^[11]。

脂肪酸组成测定:采用气相色谱-质谱联用法。气相色谱及质谱条件:DB-1毛细管柱(30m×0.32mm×0.25μm);升温程序:柱温100℃保持5min,以10℃/min的速度升至200℃,保持5min,以5℃/min的速度升至220℃保持10min;进样口温度:220℃;He:1.0mL/min;进样量:0.5mL。质谱条件:EI离子源;电子能量为70eV;离子源温度350℃。

茶油感官品质综合评价标准见表1。

1.4 数据处理分析

采用SPSS 17.0和SAS 9.1统计分析软件进行数据处理。

2 结果与分析

2.1 不同提取方法对茶油提取率的影响

以同一批油茶籽作为原料,采用亚临界萃取、超临界CO₂萃取、超声波提取、压榨法4种方法在各自的最佳条件下提取茶油,计算其提取率,结果如表2所示。

表2 4种提取方法的茶油提取率(%)

Table 2 Camellia oil extracting rate of the four methods(%)

茶油提取方法	亚临界萃取法	超临界CO ₂ 萃取法	超声波提取法	压榨法
茶油提取率(%)	96.3	96.5	91.6	75.0

由表2可知,亚临界萃取和超临界CO₂萃取2种方法的提油率较高,达到96%以上,其次是超声波提取法,提油率最低的是传统的压榨法。

2.2 不同提取方法对茶油感官品质的影响

选择15位同学对茶油的感官品质按照表1进行测定和综合评价,并运用灰色关联系数法^[12-13]对评分数据进行统计分析,以表征不同提取方法的茶油品质优劣,其评分均值见表3。

表3 4种方法提取的茶油感官品质评价

Table 3 Sensory evaluation of four extraction methods

提取方法	色泽	气滋味	透明度	加热实验	冷冻实验
亚临界法	4.88	4.55	4.92	4.74	4.74
超临界法	4.78	4.76	4.93	4.69	4.74
超声波法	4.50	3.02	4.70	4.41	4.60
压榨法	3.60	3.14	3.99	3.49	3.84

对每一个具体指标,选取评分最大值(最理想值)作为理想数据列X₀(k),使用公式X_{0,i}(k)=[X_j(k)-minX_j(k)]/[maxX_j(k)-minX_j(k)]对表3数据进行初始化。

利用公式计算绝对差值Δ_i(k)=|X₀(k)-X_{0,i}(k)|,然后根据公式ζ_i(k)=(a+pb)/(Δ_i(k)+pb)计算各点关联系数,其中a=min_imin_k|X₀(k)-X_{0,i}(k)|=3.74,b=max_kmax_i|X₀(k)-X_{0,i}(k)|=4.93,ρ为分辨率系数,是为了削弱最大绝对差而人为设定的数值,取值0.1~1之间,一般取0.5,主要因子初始化值及关联见表4。

利用公式R_k=1/n∑_{k=1}ⁿζ_k计算各指标关联度,再根据r_k=R_k/∑R_k计算色泽、气滋味、透明度、加热实验、冷冻实验权重,结果依次为:r₁=0.1981,r₂=0.1970,r₃=0.1977,r₄=0.2030,r₅=0.2042,得各指标权重大小顺序:冷冻实验>加热实验>色泽>透明度>气滋味,将各权重代入感官指标的综合评价值公式:Z_i=r₁X_{0,i}(k)+r₂X_{0,i}(k)+r₃X_{0,i}(k)+r₄X_{0,i}(k)+r₅X_{0,i}(k),并计算出:Z₁=0.9744,Z₂=

表4 主要因子初始化值及关联

Table 4 Initialized value and relevancy coefficients

项目	因子	色泽	气滋味	透明度	加热实验	冷冻实验
理想数据列	$X_0(k)$	4.88	4.76	4.93	4.74	4.74
	$X_{0,1}$	1.00	0.88	0.99	1.00	1.00
主要因子初始化值 $X_{0,i}(k)$	$X_{0,2}$	0.92	1.00	1.00	0.96	1.00
	$X_{0,3}$	0.70	0	0.76	0.74	0.84
	$X_{0,4}$	0	0.07	0	0	0
	Δ_1	3.88	3.88	3.94	3.74	3.74
绝对差值 $\Delta_i(k)$	Δ_2	3.96	3.76	3.93	3.78	3.74
	Δ_3	4.18	4.76	4.17	4.00	3.90
	Δ_4	4.88	4.69	4.93	4.74	4.74
	ζ_1	0.7837	0.7837	0.7763	0.8014	0.8014
各指标关联系数 $\zeta_i(k)$	ζ_2	0.7739	0.7988	0.7776	0.7962	0.8014
	ζ_3	0.7483	0.6882	0.7494	0.7691	0.7812
	ζ_4	0.6770	0.6950	0.6724	0.6901	0.6901

表5 4种方法提取的茶油理化指标及差异性分析

Table 5 Physicochemical index and differences analysis

项目	亚临界萃取	超临界CO ₂ 萃取	超声波提取	压榨法	压榨一级成品油GB 11765-2003
水分及挥发物(%)	0.18 ^a	0.15 ^a	0.78 ^b	4.20 ^c	≤0.10
不溶性杂质(%)	0.042 ^a	0.045 ^a	0.18 ^b	0.98 ^c	≤0.05
过氧化值(mmol/kg)	1.97 ^a	1.09 ^a	1.32 ^a	5.60 ^b	≤6.00
酸值(KOH mg/g)	1.92 ^a	1.02 ^a	1.56 ^a	3.11 ^b	≤1.00
磷脂(mg/kg)	41.70 ^a	55.00 ^a	67.00 ^b	120.60 ^c	-
皂化价(KOH mg/g)	181.04 ^a	178.08 ^a	181.12 ^a	205.32 ^b	-
烟点(°C)	240 ^b	236 ^b	238 ^b	217 ^a	-
溶剂残留量(mg/kg)	未检出	未检出	23.5	未检出	不得检出

注：“-”表示茶油国标中未作要求；同行不同小写字母表示在 $\alpha=0.05$ 水平上差异显著，相同字母表示差异不显著。

表6 4种方法提取的茶油中几种主要营养成分含量(mg/kg茶油)

Table 6 Major nutrient content of four kinds oil(mg/kg oil)

样品	V_E	多酚	黄酮	类胡萝卜素	甾醇	叶绿素
亚临界提取的茶油	168.0	502.1	62.7	1.76	932.7	1.650
超临界CO ₂ 提取的茶油	176.9	510.9	63.7	1.73	915.1	1.873
超声波提取的茶油	105.3	417.1	54.2	1.32	688.5	1.142
压榨法提取的茶油	91.5	227.1	43.6	1.59	717.2	0.718

0.9760, $Z_3=0.6107$, $Z_4=0.0138$ 。由此可见，亚临界萃取和超临界CO₂萃取两种方法提取的茶油感官品质综合评分接近，且明显高于超声波提取和压榨法，说明亚临界萃取和超临界CO₂萃取的茶油感官品质较好。

2.3 不同提取方法对茶油理化指标的影响

对4种方法提取的茶油进行理化指标测定，并进行差异性分析，结果如表5所示。

由表5可知，亚临界流体萃取、超临界CO₂萃取的茶油各项理化指标之间没有显著差异，其中，水分及挥发物、不溶性杂质和磷脂含量3个指标明显低于超声波提取和压榨两种方法提取的茶油；而亚临界萃取、超临界CO₂萃取和超声波提取3种方法提取的茶油在过氧化值、皂化价和烟点等指标与压榨法之间存在显著差异。

2.4 不同提取方法对茶油营养成分含量的影响

测定了4种方法提取的茶油中的几种主要营养成分，结果如表6所示，并对茶油中的营养成分进行主成分分析，结果如表7~表9所示。

由表7可知，第一个主成分的特征值5.0992大于

表7 特征值和方差贡献率

Table 7 Eigenvalues and variance contribution rate

主成分号	特征值	方差贡献率(%)	累计方差贡献率(%)
PC1	5.0992	84.99	84.99
PC2	0.8763	14.60	99.59
PC3	0.0245	0.41	100.00

1，且方差贡献率达到84.99%，可以提取第一个主成分作为统计不同提取方法得到的茶油营养成分的主要指标。其表达式为：

$$Y_1 = 0.4418X_1 + 0.4004X_2 + 0.4237X_3 + 0.3126X_4 + 0.4235X_5 + 0.4335X_6$$

其中 X_1, X_2, \dots, X_6 分别代表 V_E 、多酚、黄酮、类胡萝卜素、甾醇、叶绿素的标准值。

表8 各指标主成分特征向量

Table 8 Eigenvectors of each index on PC

指标	V_E	多酚	黄酮	类胡萝卜素	甾醇	叶绿素
PC1	0.4418	0.4004	0.4237	0.3126	0.4235	0.4335

表8显示，第一主成分中 V_E 、多酚、黄酮、甾醇和叶绿素5个指标的特征向量值相差不大，说明它们对茶油营养价值的贡献大小差不多，只有类胡萝卜的

特征向量值较小,表明类胡萝卜素对茶油营养价值的贡献较小。

表9 4种提取方法的主成分得分

Table 9 Scores of each extracting method on PC

提取方法	亚临界 萃取法	超临界CO ₂ 萃取法	超声波 提取法	压榨法
PC1	0.7963	0.9036	-0.6211	-1.0788

从表9可以看出,不同提取方法在第一个主成分中的得分从高到低的顺序依次为:超临界CO₂萃取法>亚临界萃取法>超声波提取法>压榨法,说明从营养成分来看,超临界CO₂和亚临界萃取的茶油较好,保健功能较强。

2.5 不同提取方法对茶油脂肪酸组成的影响

采用气-质联用色谱分析法对4种方法提取的茶油脂肪酸组分进行分析测定,结果如表10所示。

表10 4种方法提取的茶油脂肪酸组成(%)

Table 10 Fatty acid composition of four kinds camellia oil(%)

脂肪酸种类	亚临界 萃取法	超临界CO ₂ 萃取法	超声波 提取法	压榨法
豆蔻酸	--	--	--	0.09
十五碳酸	--	0.93	--	--
十六碳烯酸	--	0.28	--	0.23
棕榈酸	8.24	9.99	10.70	11.02
十七碳酸	0.27	---	--	0.10
十七碳烯酸	--	1.65	--	--
硬脂酸	2.08	1.70	3.26	3.36
油酸	80.10	79.10	74.15	75.40
亚油酸	8.34	4.39	11.21	9.10
亚麻酸	0.25	0.15	--	--
二十碳烯酸	0.49	0.31	--	0.65
花生四烯酸	0.25	0.06	0.67	0.06
饱和脂肪酸	10.59	12.62	13.96	14.63
不饱和脂肪酸	89.43	85.94	86.04	85.38

由表10可见,虽然亚临界萃取法、超临界CO₂萃取法、超声波提取法、压榨法4种方法提取的茶油脂肪酸组成有一定的差异,但主要脂肪酸都是棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸,4种提取方法得到的茶油棕榈酸含量为8.24%、9.99%、10.70%、11.02%,硬脂酸为2.08%、1.70%、3.26%、3.36%,油酸为80.10%、79.10%、74.15%、75.40%,亚油酸为8.34%、4.39%、11.21%、9.10%。4种提取方法中以亚临界萃取的茶油不饱和脂肪酸含量最高,达89.43%;饱和脂肪酸含量最低,为10.59%。

3 结论

3.1 亚临界流体萃取法、超临界CO₂萃取法、超声波提取法和压榨法的提油率分别为96.3%、96.5%、91.6%和75.0%。

3.2 4种方法提取的茶油感官品质综合分析和理化指标的测定结果表明,亚临界萃取和超临界CO₂萃取的茶油感官品质和各项理化指标基本相同,没有显著性差异,但明显优于超声波和压榨提取的茶油品质。

3.3 4种提取方法茶油营养成分主成分分析结果显示,V_E、多酚、黄酮、甾醇和叶绿素5个指标对茶油营养价值的贡献大小相差不大,4种提取方法得到的茶油营养成分含量顺序为:超临界CO₂萃取法>亚临界萃取法>超声波提取法>压榨法,其中超临界CO₂萃取法和亚临界萃取法第一主成分的得分相差不大,说明超临界CO₂和亚临界流体萃取的茶油营养成分含量较高。

3.4 超临界CO₂和亚临界流体在茶油提取率和品质方面基本相同,而亚临界萃取较CO₂超临界萃取溶剂范围广,设备的一次性投入和运行成本较低,更适合于工业化大规模生产,是一种获得高效益高质量茶油的生产方法。

参考文献

- [1] 唐丽丽. 茶油加工及综合运用研究[J]. 现代农业科技, 2010(4):375-376.
- [2] 李丽, 吴雪辉, 寇巧花. 茶油的研究现状及应用前景[J]. 中国油脂, 2010, 35(3):10-13.
- [3] 何新钟. 对油茶的开发利用及发展的研究[J]. 现代经济信息, 2010(10):158-159.
- [4] 刘振香, 陈莹. 茶油的提取工艺研究进展[J]. 农产品加工·学刊, 2011(10):112-113.
- [5] Wu X H, Li L. Optimization of Ultrasound-assisted Extraction of Oil from Camellia (*Camellia Oleifera* Abel) Seed[C]. Advanced Materials Research, 2011, 236-238:1854-1858.
- [6] 吴雪辉, 陈北光, 黄永芳, 等. 超临界CO₂萃取茶油的工艺条件研究[J]. 食品科技, 2007, (2):139-141.
- [7] Ayala Rogelio Soto, de Castro, M D Luque. Continuous subcritical water extraction as a useful tool for isolation of edible essential oils[J]. Food Chemistry, 2001, 75(1):109-113.
- [8] 黄佳聪, 陆斌, 阙欢, 等. 腾冲红花油茶籽油主要理化成分分析[J]. 西南林学院学报, 2005, 30(5):29-30.
- [9] 唐亮, 胡蒋宁, 刘蓉, 等. 几种植物油抗氧化物质的测定[J]. 中国食品学报, 2012, 12(8):211-212.
- [10] 余旭亚, 王洪钟, 郑桂兰, 等. 核桃油总黄酮含量的测定[J]. 中国油脂, 2002, 27(1):59-60.
- [11] 徐小军, 余国珍, 陈鉴东. 硫磷铁法测定大豆甾醇提取物中总甾醇含量[J]. 中国药业, 2010, 19(8):35-36.
- [12] 王秉君. 应用灰色关联系数法进行建设项目评价的方法[J]. 山西建筑, 2012, 36(12):252-252.
- [13] 魏小兰, 赵林森, 李恒安, 等. 6种植物精油的提取及综合品质评价[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(30):14539-14541.

权威·核心·领先·实用·全面