

精炼工艺对茶油脂肪酸成分的影响

舒敏¹, 邓泽元^{1,*}, 刘文剑², 张绍良²

(1.南昌大学食品科学与技术国家重点实验室,南昌大学高等研究院,江西南昌 330031;

2.江西省宜春市青龙科技股份有限公司,江西宜春 336000)

摘要:研究了茶油精炼工艺各个过程中茶油脂肪酸的组成和变化及茶油精炼过程中副产物游离脂肪酸的组成。结果显示,精炼工艺各步骤参数对茶油脂肪酸有重要影响,加工工艺不同,茶油的脂肪酸组成也有一定的变化。相比压榨茶油,茶粕浸出茶油的脂肪酸组成较压榨茶油成分复杂,单不饱和脂肪酸含量较低,多不饱和脂肪酸、饱和脂肪酸含量较高。副产品主要成分为游离脂肪酸,其脂肪酸组成与茶油的脂肪酸组成相似,但副产物游离脂肪酸中 9t/11t 18:1 含量却明显增加,高达 4.132%,显著高于茶油的 0.342%。

关键词:茶油,精炼,脂肪酸,副产品

Effect of refining technique on fatty acids composition of camellia oil

SHU Min¹, DENG Ze-yuan^{1,*}, LIU Wen-jian², ZHANG Shao-liang²

(1.The State Key Laboratory of Food Science and Technology, Institute of Advanced Studies, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2.Qinglong Tech Co., Ltd., Yichun 336000, China)

Abstract: Effect of the purified technique at each process on the content and composition of fatty acids of camellia oil and its by-product were investigated. Results indicated; refining parameters at each process had an important impact on the quality of camellia oil. The composition of camellia oil fatty acid would be changed with different process. Compared to squeeze camellia oil, the composition of camellia oil was more complicated in extraction camellia oil form camellia seed cake, monounsaturated fatty acids was lower, but content of polyunsaturated fatty acids and saturated fatty acids was higher. By-product of the camellia oil was mainly free fatty acids, and their composition was similar to that of edible camellia oil, but 9t/11t 18:1 was significantly increased, up to 4.132% which was much higher than 0.342% of edible camellia oil.

Key words: camellia oil; refining; fatty acids; by-product

中图分类号: TS225.1⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)02-0119-04

茶油是从山茶科油茶树种子中获得的,为纯天然高级木本植物油^[1],其脂肪酸组成与橄榄油的脂肪酸组成十分相似。从营养价值的角度来看,茶油属典型的油酸-亚油酸类油脂,而且富含维生素 E,是营养价值极高的特种油。据《中国医药大辞典》记载,茶油不仅营养丰富,还具有重要的药用价值,如增强血管弹性和韧性,延缓动脉粥样硬化,增强肠胃吸收功能,促进内分泌腺体激素分泌,防治神经功能下降,提高人体免疫力等,在民间被称为“长寿油”^[2]。茶油的生产工艺及其参数可能对茶油的品质有一定的影响,目前茶油精炼的工艺主要有两种,一种为传统工艺:碱炼→水洗→脱水→脱色→脱臭→脱

蜡;另一种为较先进的工艺:脱胶→脱水→脱色→脱臭。差别在于:第一种工艺采用碱炼后自然沉降及水洗脱去茶油中的胶质成分,脱臭时采用导热油对茶油进行加热;第二种工艺则是在毛油水化后经离心机分离除去胶质成分,使用蒸汽对茶油进行加热,且省去了脱蜡这个步骤。这两种工艺对茶油品质的影响研究较少。本研究从茶油不同加工的过程探讨不同加工方法和参数对产品及其副产品品质的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

茶油 江西宜春青龙高科技股份有限公司提供;正己烷、无水甲醇、氯仿、乙酸甲酯等 均为色谱纯;脂肪酸 463 标样、共轭亚油酸混合物标样 购于 NUCHEK-PREP 公司。

6890 型气相色谱仪 FID 检测器,气相柱为 CP-Sil88 石英毛细管柱(100m × 0.25mm) Agilent

收稿日期:2008-06-10 * 通讯联系人

作者简介:舒敏(1985-),女,硕士,主要从事功能食品的研究。

基金项目:教育部“长江学者和创新团队发展计划资助”(IRT0540)。

表1 工艺一参数

碱炼	水洗	脱水	脱色	脱臭	脱蜡
初温:常温; 加碱(浓度按 酸价计算); 终温:60~65℃; 沉降时间:6~8h	水洗温度:65℃; 加水量:10%; 水洗次数:3次	真空度: -0.095MPa; 脱水温度: 90~110℃	真空度:-0.095MPa; 脱色温度:90~110℃; 进油流量:1500L/h; 加入白土量:5%~8%; 过滤机加入白土量:100kg	真空度:-0.095MPa; 导热温度:260~270℃; 脱臭油保持温度:250±5℃; 进油流量:1000~1500L/h	5℃以下 冷却 10h

表2 工艺二参数

脱胶	脱水	脱色	脱臭
水化温度:65℃; 柠檬酸和水比例: 30%; 离心机气相压: 1.5~2.5kg	真空度: <100MPa; 脱水液位: 30%~35%	真空度:<100MPa; 脱水温度:90℃; 直接蒸汽压力:0.3~1kg; 脱色液位:60%~70%; 加入白土量:4%~6%; 过滤机加白土量:120~140kg	真空度:<8MPa; 蒸汽压力:80kg; 加热器进油温度:>240℃; 加热器出油温度:265~275℃; 直接蒸汽机温度压力:1~3kg; 脱臭塔出油温度:>250℃; 成品油出油温度:<60℃

公司;HY-2A 数显调速多用振荡器,Anke TDL-5-A 低速离心机。

1.2 两种茶油精炼工艺和参数

两种加工工艺和参数见表1、表2。

1.3 压榨毛茶油和压榨油后饼粕溶剂浸提茶毛油在精炼(用工艺二参数)过程中脂肪酸组成的变化比较

压榨毛茶油是指用压榨的方式直接从油茶籽中提取茶油。但是由于在冷压榨毛茶油过程中并不能完全提取出油茶籽中的油脂,压榨油后饼粕中的残油含量一般为6%~10%^[3],故需用溶剂浸提出残留在茶粕中的油脂,即为压榨油后饼粕溶剂浸提茶毛油。用工艺二的精炼参数对这两种毛茶油进行精炼,研究精炼过程对茶油脂肪酸的影响。

1.4 脂肪酸测定方法

由于脂肪酸的存在形式直接影响甲基化的方法,因此首先应鉴定茶油和茶油脱酸过程产生的副产物的脂肪酸存在形式。将油样溶于氯仿,点样于硅胶G板进行薄板层析,以正己烷:乙醚:乙酸=85:15:1为展开剂。展开后用20%的硫酸喷涂,并置180℃电热板加热使脂肪酸碳化^[4],得薄板层析图谱。从图1可知,茶油脂肪酸存在形式为甘油三酯,而副产物为游离脂肪酸。

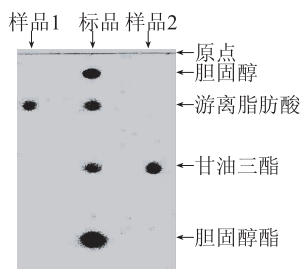


图1 茶油和副产品 TLC 分离图

注:样品1为副产品,样品2为茶油。

1.4.1 油样脂肪酸的甲酯化^[5] 取油样2mg加入1.5mL正己烷,使脂肪溶于正己烷,加乙酸甲酯40μL振荡,加入100μL甲醇钠的甲醇溶液,室温下反应20min,冷冻10min后加60μL草酸,无水硫酸钠过滤,待测。

1.4.2 副产品脂肪酸的甲酯化 取甲醇溶液0.5mL

和苯0.5mL,加入副产物脂肪酸样品一滴,混和均匀。加入三甲基硅重氮甲烷(TMS-DZM)0.2mL,剧烈摇动,室温下反应30min,加入1滴乙酸,2mL正己烷,2mL水和2滴0.5mol/L的NaOH,离心取正己烷层,过滤得滤液备用^[6]。取甲酯化后的脂肪酸溶液,用氮气吹干后,加氯仿,用正己烷:乙醚:乙酸=85:15:1为展开剂,以硅胶G板作薄板层析,分离纯化的甲酯化脂肪酸样品,用2,7-二氯荧光黄显色,在紫外灯下刮下有甲酯化脂肪酸的硅胶,用氯仿洗出,氮气吹干,正己烷溶解后上气相色谱仪分析^[7]。

1.4.3 气相色谱条件^[8] FID检测器温度250℃,进样口温度250℃,采用程序升温:45℃(3min),13℃/min升至175℃(27min),4℃/min升至215℃(5min),载气为氢气。

2 结果与分析

与脂肪酸甲酯标准对照来确定各脂肪酸,并采用面积归一化法得到脂肪酸的百分含量(以峰值面积的百分比表示)。

2.1 两种工艺条件下茶油主要脂肪酸组成的比较

见表3。

表3 两种不同工艺茶油的脂肪酸组成(%)

脂肪酸	工艺一	工艺二
14:0	0.053	-
16:0	9.096	9.356
9c 16:1	0.105	0.121
17:0	0.068	-
18:0	2.259	2.192
9t/11t 18:1	1.057	0.342
9c 18:1	75.476	75.511
11c 18:1	3.037	2.97
9c 12t 18:2	0.197	-
9t 12c 18:2	0.185	-
9c 12c 18:2	7.635	8.538
11c 20:1	0.456	0.432
18:3 n-3	0.173	0.268
22:5 n-6	0.124	0.271
SFA	11.476	11.548
MUFA	80.103	79.376
PUFA	8.770	9.077

注:SFA为饱和脂肪酸,MUFA为单不饱和脂肪酸,PUFA为多不饱和脂肪酸,“-”表示未检出。表4~表6同。

表4 压榨茶油各工艺过程茶油的脂肪酸组成(%)

脂肪酸	毛油	水化油	水化离心	脱水	脱色	脱臭
16:0	10.958	10.925	10.678	10.649	10.590	10.638
9c 16:1	0.135	0.131	0.126	0.124	0.121	0.117
18:0	2.026	1.994	2.026	2.016	2.067	2.109
9t/11t 18:1	0.498	0.556	0.567	0.567	0.669	0.643
9c 18:1	75.646	75.690	75.868	75.918	75.918	76.226
11c 18:1	1.802	1.796	1.827	1.885	1.862	1.860
9c 12c 18:2	8.276	8.246	8.253	8.192	8.129	7.825
11c 20:1	0.350	0.349	0.353	0.347	0.352	0.385
18:3n-3	0.309	0.313	0.302	0.302	0.292	0.197
SFA	12.984	12.919	12.704	12.665	12.657	12.747
MUFA	78.431	78.522	78.741	78.841	78.922	79.231
PUFA	8.585	8.559	8.555	8.494	8.421	8.022

表5 茶粕浸出茶油各工艺过程茶油的脂肪酸组成(%)

脂肪酸	毛油	水化油	水化离心	脱水	脱色	脱臭
14:0	0.123	-	0.126	0.123	0.134	0.124
15:0	0.076	-	0.082	0.093	-	0.090
16:0	11.886	12.163	11.737	11.805	12.049	11.881
9c 16:1	0.191	0.202	0.185	0.190	0.190	0.182
17:0	0.112	-	0.105	0.108	-	0.110
18:0	2.362	2.301	2.213	2.199	2.313	2.240
9t/11t 18:1	1.041	0.989	0.837	0.817	0.850	0.836
9c 18:1	70.794	70.846	71.497	71.385	71.224	71.283
11c 18:1	1.627	1.623	1.636	1.682	1.615	1.649
9c 12c 18:2	9.973	10.019	9.742	9.761	9.739	9.780
11c 20:1	0.497	0.496	0.497	0.494	0.496	0.491
18:3n-3	0.691	0.702	0.701	0.695	0.687	0.679
22:1n-9	0.498	0.487	0.501	0.493	0.497	0.483
22:6n-3	0.129	0.172	0.141	0.155	0.206	0.172
SFA	14.559	14.464	14.263	14.328	14.496	14.445
MUFA	74.648	74.643	75.153	75.061	76.872	74.924
PUFA	11.834	11.882	11.421	11.428	11.482	11.467

由表3 结果可知,茶油脂肪酸组成以不饱和脂肪酸为主,主要为油酸和亚油酸,含量分别为 75% 和 7.635%~8.538%,饱和脂肪酸主要为棕榈酸和硬脂酸,含量大约为 11%。

工艺一中茶油的脂肪酸组成比工艺二的要复杂,如工艺一中茶油含有 9c 12t 18:2 和 9t 12c 18:2, 工艺二中则不含有。工艺一中反式脂肪酸含量为 1.057%,为工艺二含量 0.342% 的三倍,且工艺二的油酸、亚油酸、亚麻酸等不饱和脂肪酸含量均高于工艺一。

2.2 压榨毛茶油和压榨油后饼粕溶剂浸提茶毛油精炼(用工艺二参数)过程中脂肪酸组成的变化

由表4 和表5 可知,压榨茶油和茶粕浸出茶油脱臭后油酸和亚油酸含量差别较大,分别为 78.086%、7.825% 和 72.932%、9.780%。同时发现,芥酸和反式脂肪酸含量差别也较大,浸出茶油的芥酸和反式脂肪酸含量为 0.483% 和 0.836%,而压榨茶油中反式脂肪酸的含量为 0.643%,且几乎不含有芥酸。

2.3 茶油精炼过程中副产品的脂肪酸组成和含量

由表6 数据可知,副产品的脂肪酸组成与茶油的脂肪酸组成相似,油酸含量最高,为 76.406%,其次为棕榈酸和亚油酸,但反式脂肪酸含量却明显增加,

其中 9t/11t 18:1 含量高达 4.132%,显著高于茶油的 0.342%,且所含的脂肪酸种类复杂。

表6 副产品游离脂肪酸组成及含量(%)

脂肪酸	含量	脂肪酸	含量
14:0	0.029	19:0	0.034
15:0	0.019	9c 12c 18:2	6.320
16:0	9.987	8c 20:1	0.019
9t 16:1	0.031	11c 20:1	0.480
9c 16:1	0.087	18:3n-3	0.101
17:0	0.086	8t10t/10t12t 18:2	0.042
10c 17:1	0.076	22:0	0.042
18:0	1.942	22:1n-9	0.044
9t/11t 18:1	4.132	24:1n-9	0.030
9c 18:1	76.406	SFA	12.139
9c13t/8c12t18:2	0.036	MUFA	77.173
9c12t/9t12c18:2	0.056	PUFA	10.688

3 讨论

3.1 茶油与橄榄油的脂肪酸组成比例接近,世界卫生组织(WHO)公布的橄榄油脂肪酸组成比例为:饱和脂肪酸:单不饱和脂肪酸:多不饱和脂肪酸 = 15:75:10,符合人体的需要,容易被人体吸收^[9]。茶油中亚油酸、亚麻酸等多不饱和脂肪酸约含 10%,亚油酸和亚麻酸是必需脂肪酸。大量证据表明,膳食脂肪酸会影

响心血管健康,饱和脂肪酸和反式脂肪酸能升高血清总胆固醇和低密度脂蛋白水平,而单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸则能降低血清总胆固醇和低密度脂蛋白水平^[10]。因此,茶油是一种营养价值较高的食用油。

3.2 脱蜡主要是为了提高茶油中油酸等不饱和脂肪酸的含量,减少饱和脂肪酸尤其是硬脂酸的含量,同时除去蜡质等。工艺一采用自然沉降(沉降时间:6~8h)、水洗脱胶、5℃以下冷却10h脱蜡等工艺,而工艺二为国际油脂加工业领先的工艺,其酸脱胶及软塔技术保证了茶油精炼过程中不饱和脂肪酸的含量,且茶油杂质去除较彻底,所以不必进行冷却脱蜡,具有节时、节能的特点,并降低了茶油精炼的成本。

由表3数据可知,工艺二茶油质量优于工艺一。这主要是因为工艺二采用柠檬酸水化离心脱胶,真空脱水,大大缩短了茶油脱胶脱水的时间,降低了酸碱对茶油脂肪酸的影响;采用蒸汽对茶油进行加热能使茶油受热更均匀,而且能够杜绝导热油泄漏对产品可能存在的污染风险,确保产品质量和安全;高真空度脱色(真空度<100MPa)、脱臭(真空度<8MPa)时间短,减少了高温对茶油脂肪酸的影响。由此可见,精炼工艺各步骤是影响茶油品质的重要因素。

3.3 由表4和5可知,压榨茶油的单不饱和脂肪酸含量明显高于茶粕浸出茶油,而多不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸含量却低于茶粕浸出茶油。这可能是由于油茶籽中单不饱和脂肪酸含量高,易于被压榨游离,而使茶粕中残留了较多的多不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸。茶粕中的油脂成分在有机溶剂浸提下能够充分溶出,造成茶粕浸出茶油的组成成分较压榨茶油相对复杂。

压榨茶油在精炼过程中油酸含量有所增加,亚油酸和亚麻酸含量却有所减少,但总的变化不大,而茶粕浸出茶油在精炼过程中脂肪酸组成基本不变,

这说明精炼(工艺二参数)对茶油的品质影响较小。

3.4 由于在茶油脱胶过程中需要加入酸碱进行碱炼或水化,从而使茶油(存在形式为甘油三酯)在精炼过程中被水解而产生游离脂肪酸。为了降低茶油的酸价,必须除去游离的脂肪酸,得到茶油精炼过程中的副产品。副产品中反式脂肪酸含量明显高于茶油,可能是由于脱臭过程中高温使脂肪酸顺式结构转化为反式结构。如今,工厂对副产品脂肪酸的开发利用很少,如果能够充分利用副产品,可以创造更高的经济价值。

参考文献:

- [1] 吴雪辉,黄永芳,等. 茶油的保健功能作用及开发前景[J]. 食品科技,2005(8):94~96.
- [2] 赖建辉. 茶油益寿[J]. 中国食品,2000(5):16~17.
- [3] 王子明. 茶籽榨油和饼粕综合利用[J]. 中国油脂,1984(S2):638~651.
- [4] N Sehat, et al. Silver - ion high performance liquid chromatographic separation and identification of conjugated linoleic acid isomers[J]. Lipids,1998,33:217~221.
- [5] 范亚苇,邓泽元,等. 不同脂肪酸甲酯化方法对共轭亚油酸分析的影响[J]. 中国油脂,2007,32(1):52~55.
- [6] Roach A G, Mossoba M M, Yurawecz M P, et al. Anal Chim Acta [J], 2002,465:207~226.
- [7] Christie W W. Lipid Analysis—Isolation, separation, identification and structural analysis of lipids [M]. England: The Oily Press, 2003.205~300.
- [8] John A G Roach, et al. Chromatographic separation and identification of conjugated linoleic acid isomers [J]. Analytica Chimica Acta, 2002,465:207~226.
- [9] 李秋庭,等. 前景广阔的保健食用油[J]. 广西林业科学,2003,32(3):154~156.
- [10] 张伟敏,等. 单不饱和脂肪酸营养及其生理功能研究概况[J]. 粮食与油脂,2005(3):13~15.

社,2000.91~97.

- [9] Campbell P G, Baumrucker C R. Insulin-like growth factor I and its association with binding proteins in proteins in bovine milk [J]. J Endocrinol, 1989,120:21~29.
- [10] 张克英,陈代文. 类胰岛素生长因子生理及其营养调控[J]. 中国畜牧杂志,2002(6):42~44.
- [11] YOUNG G P, Taranto T M, Jonas H A, et al. Insulin-like growth factor and the developing and mature rat small intestine: receptor and biological actions [J]. Digestion, 1990, 46: 240~252.
- [12] Robert J C, Miller M A, Hildebrandt J R, et al. Factors affecting insulin-like growth factor-I concentration in bovine milk [J]. J Dairy Science, 1991,74:2905~2911.
- [13] 云振宇,张和平. 牛初乳及过渡乳中类胰岛素生长因子-I含量测定及其变化[J]. 中国乳品工业,2004,32(4):6~9.

参考文献:

- [1] 张和平,殷文政,王和平,等. 免疫乳及其制品研究[J]. 中国乳品工业,1997,25(6):15~25.
- [2] 曹劲松. 初乳功能性食品[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000.91~97.
- [3] 张和平,等. 免疫乳及其制品研究(续)[J]. 中国乳品工业,1997,25(6):15~17.
- [4] 李志才,王宝军,等. 新型乳品——多功能免疫初乳[J]. 中国奶牛,2000(6):44~45.
- [5] 陆东林,牛霞,等. 免疫乳和免疫初乳[J]. 新疆业(奶业专刊),2004(2):23~25.
- [6] 张和平,骆承璋,等. 免疫乳研究及开发进展[J]. 中国乳品工业,2000,21(5):16~17.
- [7] 段宇. 胰岛素样生长因子-I研究进展[J]. 国外医学内分泌学分册,2001,11(6):305~306.
- [8] 曹劲松. 初乳功能性食品[M]. 北京:中国轻工业出版社,

(上接第118页)