

用 GC-MS 分析不同方法提取的茶油脂肪酸

曾虹燕¹, 李昌珠², 蒋丽娟²

(1. 湘潭大学生物技术研究所, 湖南湘潭 411105; 2. 湖南林业科学院, 长沙 410004)

摘要: 用超临界 CO₂、超声波、微波和机榨 4 种方法提取茶油, 利用 GC-MS 分析茶油成分。结果表明: 超临界 CO₂ 萃取的茶油与超声波和微波提取的主要化学成分几乎无差异, 机榨茶油的化学成分与前 3 种的有一些差异, 未测出维生素 E 和角鲨烯。超临界 CO₂ 萃取的茶油已达到国家成品茶油的一级标准, 超临界 CO₂ 萃取法为提取茶油的较理想方法。

关键词: 油茶; 超临界 CO₂; 超声波; 微波; 种子油; 脂肪酸

中图分类号: Q946.81

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2005)03-0271-04

GC-MS Analysis of Fatty Acids from Tea-seed Oil Extracted by Different Methods

ZENG Hong-yan¹, LI Chang-zhu², JIANG Li-juan²

(1. The Biotechnology Research Institute, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. Hunan Academy of Forestry, Changsha 410004, China)

Abstract: Seed oil from *Camellia oleifera* extracted with different methods (supercritical CO₂, microwave, ultrasonic, and squeezing) was analyzed by GC-MS. Chemical composition of the seed oil extracted with the three methods was similar except squeezing. However, vitamin E and squalene were not found in the constituents extracted by squeezing. It is suggested that the extraction with supercritical CO₂ is an ideal method by which the oil is up to the first degree of national standard. Physical and chemical properties, and the constituents of the oil extracted by these methods are tabulated.

Key words: *Camellia oleifera*; Supercritical CO₂; Ultrasonic; Microwave; Seed oil; Fatty acids

茶油是从山茶科(Theaceae)油茶(*Camellia oleifera* Abel)种子中提取的, 又名茶籽油、茶树油或山茶油。我国是世界上最大的茶油生产基地, 油茶主要分布在我国西南及湘、赣南部。茶油主要由油酸、亚油酸和少量的饱和脂肪酸组成。茶油的单不饱和脂肪酸含量超过 85% 以上, 甚至达到 90%, 亚油酸等多不饱和脂肪酸含量也超过 10% 以上。茶油还含有维生素 E、维生素 D、维生素 K 和胡萝卜素(维生素 A 源)。更重要的是其中含有角鲨烯成分, 它是一种生理活性成分, 有很好的富氧能力, 可抗缺氧和抗疲劳, 具有提高人体免疫力及增进胃肠道吸收功能, 品质完全可与橄榄油媲美。橄榄油是世界上公认的最好的木本食用植物油, 被世界卫生组织

(WHO) 推荐为对人体心血管健康有益的保健型营养油脂^[1,2]。对茶油的化学成分虽已有一些研究, 但利用 GC-MS 对超临界 CO₂ 萃取、微波和超声波辅助萃取的茶油成分的分析研究尚未见报道^[3-5]。本文采用超临界 CO₂ 萃取、微波和超声波诱导萃取和机榨方法分别对油茶进行提取, 并进行 GC-MS 分析和对比, 为将来制定茶油提取工艺的质量标准提供借鉴。

1 材料和实验条件

材料 茶籽取自湖南岳阳平江产的油茶(*Camellia oleifera* Abel)的种子。将茶籽压碎成粒状

收稿日期: 2004-08-27 接受日期: 2004-11-19

基金项目: 国家“863”项目(2001AA514090 和 2003AA214061); 湘潭大学学生创新基金(2004 年)资助

(20–40 目) 样品。机榨茶油由湖南林业科学院榨制。CO₂ 为食品级。

仪器与试剂 江苏南通华安超临界萃取有限公司生产的 HA221-50-06 超临界萃取装置; 美国 Hewlett-Packard 公司产 HP6890/5973 型气-质-计算机联用仪(带 FID 检测器); 瑞士 BUCH 公司 HD-205 型旋转薄膜蒸发仪; HF-2.5B 循环超声提取机(北京弘祥隆生物技术开发有限公司)。所用试剂均为分析纯; 石油醚(60–90℃)。

气相色谱条件 石英毛细管柱 HP-5MS, 50 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 进样口及检测室温度: 280℃; 柱温: 180℃ 起以 12℃ min⁻¹ 升至 220℃ 保持 14 min; 载气为氮气(100 kPa); 补充气: 氮气 40 ml min⁻¹; 氢气: 45 ml min⁻¹; 空气: 480 ml min⁻¹; RANG=10; ATTEN=3。

质谱条件 离子源为 EI; 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 280℃; 质谱范围: 50–500 Amu; 质量范围: 30–400 Amu; 扫描周期: 1 s。

2 方法

超临界 CO₂ 萃取法 将茶籽 300 g 装入 1 L 的萃取罐内进行超临界 CO₂ 萃取。萃取压力 30 MPa, 萃取温度 40℃, 流量 30 kg h⁻¹; 分离罐 I 压力为 7–8 MPa, 温度 60℃; 分离罐 II 压力为 4–6 MPa, 40℃, 萃取时间为 120 min, 每 20 min 收集提取物称量, 萃取率为 36.75%, 储存于冰箱用 GC-MS 分析。

超声波辅助提取法 将茶籽样品 40 g 装入烧瓶中, 加入 280 g 正己烷, 浸泡 18 h, 放入超声波反应器(超声频率为 40 kHz, 功率为 180 W) 中萃取 0.5 h, 取出冷却至室温, 小心倒出溶液。用 400 ml 正己烷洗涤烧瓶残渣, 将所提溶液过滤于一烧瓶

中, 减压蒸馏后得到茶油, 用无水 Na₂SO₄ 干燥 24 h 称重, 萃取率为 33.02%。

微波萃取法 将茶籽样品准确称量 40 g, 装入烧瓶中, 加入 200 g 丙酮在微波功率为 630 W、辐射时间 1 min 的条件下进行微波萃取, 重复 7 次。用 40 ml 丙酮洗涤烧瓶的残渣, 将滤液集中于一锥形瓶中。经减压蒸馏回收丙酮, 用无水 Na₂SO₄ 干燥样品, 24 h 后称重, 萃取率为 35.75%。

茶油的测定 分别称取 4 种方法所提取的茶油 100–250 mg, 精确至 1 mg, 放入酯化瓶中, 加入 5 ml 的甲醇钠(2 mol/L) 甲醇溶液及沸石数粒, 冷凝管加热回流约 10 min, 冷却后将酯化瓶中溶液倒入分液漏斗, 加入 5 ml 水和 5 ml 正己烷, 振摇 2 min 分层弃去水相, 取正己烷层进行 GC-MS 分析鉴定^[6]。

茶油理化指标测定方法 过氧化值、酸价和加热试验(280℃)的测定均按 GB11765–2003 标准^[6] 进行操作。

3 结果

茶油的物化性状和 4 种方法的萃取率见表 1, 成分分析结果见表 2; 茶油的 GC 图谱见图 1。

由表 1 可知, 超临界 CO₂ 萃取的茶油优于微波、超声波和机榨提取的, 超临界 CO₂、微波和超声波提取茶油的萃取率相差不大, 但大大高于机榨的。超临界 CO₂ 萃取的茶油的理化强制指标为酸价 0.13 mg KOH g⁻¹, 过氧化值 3.45 mmol kg⁻¹, 加热试验(280℃)时油色不变深, 无析出物, 完全符合国家成品茶油的一级标准(GB11765–2003)。而微波、超声波和机榨提取所得茶油的理化强制指标酸价分别为 5.26 mg KOH g⁻¹、5.22 mg KOH g⁻¹ 和 6.10 mg KOH g⁻¹, 过氧化值分别为 9.03 mmol kg⁻¹、

表 1 不同方法提取的茶油理化性质及提取率

Table 1 Physics and chemical properties and extraction rates of tea-seed oils obtained by different methods

提取方法 Extraction	颜色 Color	提取时间 Duration of extraction (min)	酸价 Acid value (mg KOH g ⁻¹)	过氧化值 Peroxide value (mmol kg ⁻¹)	加热试验(280℃) Heating	萃取率 Extraction rate (%)
超临界 CO ₂ Supercritical CO ₂	浅黄色 Buff	80	0.13	3.45	油色不变深, 无析出物 Color not deepened, no precipitate	36.75
微波 Microwave	黄褐色 Snuff color	7	5.26	9.03	油色变深, 有析出物 Color deepened, with precipitate	35.75
超声波 Ultrasonic	黄褐色 Snuff color	30	5.22	8.96	油色变深, 有析出物 Color deepened, with precipitate	33.02
机榨 Squeezing	黄褐色 Snuff color	—	6.10	9.25	油色变深, 有析出物 Color deepened, with precipitate	25.54

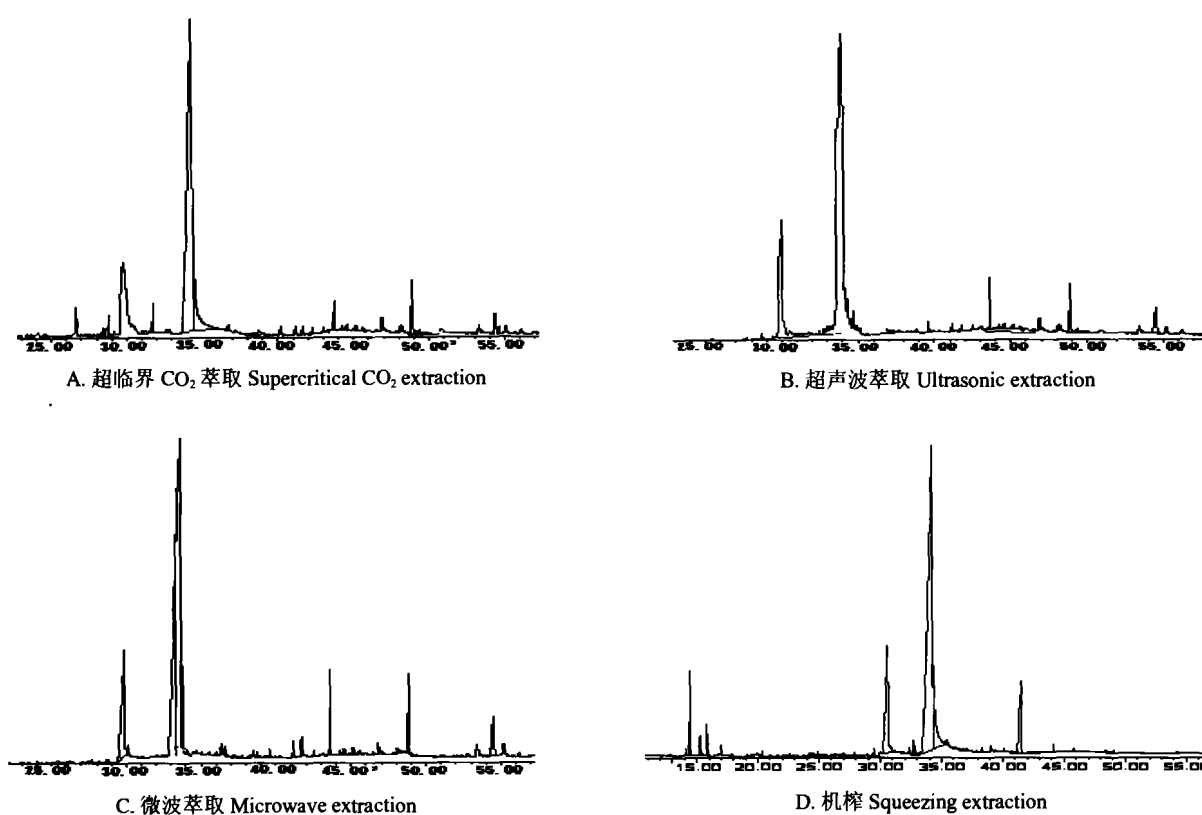


图1 茶油的GC图谱

Fig. 1 The GC chromatograms of seeds oil from *Camellia oleifera*

表2 茶油的化学成分

Table 2 The constituents of tea-seed oil

编号 No.	化合物 Compound	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	相对含量Relative content (%)			
				机榨 Squeezing	微波 Microwave	超声波 Ultrasonic	超临界CO ₂ Supercritical CO ₂
1	环癸烯 Cyclodecene	C ₁₀ H ₁₈	138	0.432	-	-	-
2	2,4-癸二烯醛 2,4-Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2.057	-	-	-
3	2-癸烯醛 2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.911	-	-	-
4	月桂酸 Lauric acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	-	-	-	0.786
5	肉豆蔻酸 Myristic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	-	-	-	0.569
6	棕榈酸 Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	13.774	12.391	11.601	10.357
7	亚油酸 9,12-Octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	-	-	-	0.457
8	油酸 9-Octadecenoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	72.734	75.320	82.384	78.640
9	硬脂酸 Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	8.091	2.623	1.369	1.374
10	二十四酸 Tetracosanoic acid	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	-	0.318	-	-
11	角鲨烯 Squalene	C ₃₀ H ₅₀	410	-	3.151	1.085	3.726
12	维生素E Vitamin E	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430	-	3.467	1.400	3.634
已鉴定物占总油的百分含量 Total relative content of the identified constituents				100.00	97.27	97.84	99.54

8.96 mmol kg⁻¹ 和 9.25 mmol kg⁻¹, 加热试验(280℃)时油色均变深,有析出物,还未达到成品茶油的四级标准(GB11765-2003)。故超临界 CO₂ 萃取率高,油品质高,质量稳定,处理工艺简单,不经过脱胶、脱色等精炼过程便可达食用油水平,但成本较高。

微波和超声波虽萃取率高,成本低廉,时间短,但品质较低,必须经精炼过程才可达食用级水平。综上所述,超临界 CO₂ 萃取效果最好,为最佳萃取茶油的方法,且不存在有机溶剂残留所带来的一系列问题,适合萃取品质要求高的茶油,而微波和超声波

也不失为提取茶油的有效方法。

4 讨论

通过 GC-MS 分析, 超临界 CO₂ 萃取所得的茶油共分离出 11 个峰, 鉴定出 8 种成分, 占其茶油总相对含量的 99.54%(以峰面积计, 下同); 超声波提取的茶油共分离出 7 个峰, 所得组分质谱图经计算机检索并参照标准谱图和质谱的裂解规律, 鉴定出 5 种成分, 占其茶油总相对含量的 97.84%; 微波萃取的茶油共分离出 8 个峰, 鉴定出 6 种成分, 占其茶油总相对含量的 97.27%; 机榨提取所得的茶油共分离出 9 个峰, 鉴定出 6 种成分, 占其茶油总相对含量的 100%。

从表 2 可知, 4 种方法提取的茶油共被鉴定出 12 种成分, 有 3 种成分相同, 超临界 CO₂ 与微波、超声波萃取的茶油有 5 种成分相同, 含有维生素 E、更重要的是含有角鲨烯成分; 而机榨的未测出这 2 种成分。我们所采用的平江茶籽除了超临界 CO₂ 提取的茶油中含有微量亚油酸外, 其它方法提取的茶油

中均未测出亚油酸和亚麻酸, 几乎不含多不饱和脂肪酸, 与傅长根的报道^[1]有较大出入, 这可能是茶籽油的成分随着茶籽品种和地域的气候环境不同而有一定的差异。

参考文献

- [1] 傅长根, 周鹏. 植物油领域的新军—茶油 [J]. 江西食品工业, 2003, (2):19-21.
- [2] 钟海雁, 谢碧霞, 王承南. 我国油茶加工利用研究现状及方向 [J]. 林业科技开发, 2001, 15(4):6-8.
- [3] Zhou Y H(周永红), Li W G(李伟光), Wang L S(王立升). Determination of fatty acids in the cha oil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Guangxi Acad Sci(广西科学院学报), 2001, 17(1):18-19. (in Chinese)
- [4] 陆顺忠, 曾辉, 蔡肖群, 等. 茶油精制工艺 [J]. 广西林业科学, 2003, 32(4):181-183.
- [5] 郑竟成. 浸出茶油加工工艺研究 [J]. 食品科技, 1999, (4):11.
- [6] Standard Department of China Academy of Preventive Medicine Sciences(中国预防医学科学院标准处). National Standard Assemble of Food Hygiene: Analysis Methods on Hygiene Standards of Edible Plant Oils (4) GB 5009.37-1996 [M]. Beijing: Standards Press of China, 1997. (in Chinese)