

亚临界萃取茶籽油的工艺研究

管晓盛, 车科, 肖苏尧, 陈雪香, 黄奕诚, 曹庸, 温秀军

(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘要: 本文以油茶籽为原料, 采用新型的亚临界流体技术和分子蒸馏技术相结合的工艺, 对制备高品质茶油最佳工艺条件进行研究。以出油率、色泽、苯并芘含量等为考察指标, 得出亚临界流体技术的最佳萃取条件为: 原料堆密度 0.7 kg/L, 萃取时间 50 min, 萃取压力 0.5 MPa, 温度 45 °C, 萃取率可高达 99.12%, 与传统压榨工艺相比, 提高约 15%; 分子蒸馏最佳精制条件为: 温度 160 °C, 真空度为 1.0~2.0 Pa, 精制油酸价降为 0.22 mg/g, 比传统工艺下降 70.87%, 苯并(α)芘含量则未检出。本研究所得工艺具有快速、环保、成本低和工艺简单的特点, 制备的茶油品质达到国家一级油标准。

关键词: 亚临界流体, 分子蒸馏, 油茶籽油, 提取工艺

文章编号: 1673-9078(2012)1-56-60

Study on Subcritical Extraction of Camellia Seed Oil

GUAN Xiao-sheng, CHE Ke, XIAO Su-yao, CHEN Xue-xiang, HUANG Yi-cheng, CAO Yong, WEN Xiu-jun

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

Abstract: Camellia seeds were chosen as raw material in this study, using the new subcritical extraction and molecular distillation to study the optimum conditions of high quality camellia oil. Using oil yield, color and benzopyrene content as the indexes, the optimum conditions of subcritical extraction were: bulk density of raw materials as 0.7 kg/L, extracting time as 50 mins, extracting pressure as 0.5 MPa and the extracting temperature as 45 °C. The extraction efficiencies of camellia oil was up to 99.12%, with an increase of 15% than traditional method. Refining of molecular distillation conditions were determined: the temperature of 160 °C, vacuum of 1.0~2.0 Pa, and the resulted acid value decreased by 70.87%, to 0.22 mg/g. Subcritical extraction of camellia oil benzo(α)pyrene were not detected. The studies process has fast, environmentally friendly, low cost and simple technology characteristics. The quality of the camellia seeds meets the national standards for oil.

Key words: Subcritical liquid extraction, Molecular distillation, Camellia oleifera, Extraction process

油茶籽油是从山茶科油茶种子中获得的植物性油脂, 其脂肪酸组成与世界上公认的最好的木本食用植物油—橄榄油极为相似, 因此, 茶油被誉为“东方的橄榄油”。据《中外医药大辞典》记载, 茶油不仅营养丰富, 还具有重要的药用价值, 能增强血管弹性和韧性, 延缓动脉粥样硬化, 增加肠胃吸收功能, 促进内分泌腺体激素分泌, 防治神经功能下降, 提高人体免疫力等功效。因此, 茶油是一种值得推荐的对人体健康有益的保健型营养油, 适合于长期食用^[1]。目前人们对食用油的品种、品质要求也逐步提高, 更注重营养与保健, 而茶油的提取分离工艺和提取设备的选择将决定茶油的品质, 使之能更好地满足人们健康长寿的要求。随着油茶经济效益的提高, 种植面积迅速扩大, 油茶加工技术成为发挥其最大效益的关键, 因

收稿日期: 2011-09-15

基金项目: 国家林业局 948 项目 (2009-4-67)

作者简介: 管晓盛 (1988-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学与营养

通讯作者: 曹庸 (1966-), 男, 博士, 教授, 从事天然产物与功能性食品开发研究

此, 引进先进的茶油提取精制技术, 极为必要和紧迫。

亚临界流体萃取技术在国内外已经开展了研究。据报道, 1999 年至 2000 年, 亚临界流体技术在些发达国家的食品和农业领域的应用比例已高达 32%, 且无论在技术上, 还是在基础理论的研究上都取得了很大进展。英国的 Basile 等于 1998 年首次应用超加热水提取迷迭香叶子中的挥发油, 随后, 该技术也逐步应用于其他天然产物及食品的萃取。2001 年, Gnayfeed 等采用亚临界流体萃取技术, 从蔬菜中分离得到植物油—甘油三酯。2002 年美国的 Wataru Miki 等利用亚临界水、二氧化碳萃取进行精油的生产, 并申请了专利。2007 年, 美国的 Jerry W. King 等采用亚临界流体萃取技术从果蔬中分离得到多酚类物质, 可应用到实际生产, 并申请了专利。2007 年, Samer Hamdan 等采用亚临界流体萃取技术, 快速有效分离得到高品质的豆蔻油。国内亚临界流体设备及技术的研究起步较晚, 有关的应用研究报道寥寥无几。亚临界流体萃取技术以其设备简单、易于操作、快速、得率高、油质好, 无毒无害、回收率高、选择性好、灵敏度高等优点

点受到国外研究者的广泛重视,特别在油脂提取方面具有应用前景^[2-5]。分子蒸馏技术是一种特殊的液-液分离技术,它不同于传统蒸馏依靠沸点差分离原理,而是靠不同物质分子运动平均自由程的差别实现分离。当液体混合物沿加热板流动并被加热,轻、重分子会逸出液面而进入气相,由于轻、重分子的自由程不同,因此,不同物质的分子从液面逸出后移动距离不同,若能恰当地设置一块冷凝板,则轻分子达到冷凝板被冷凝排出,而重分子达不到冷凝板沿混合液排出。这样,达到物质分离的目的。采用分子蒸馏技术对提取出来的油脂进行处理,可以实现一步法脱色、脱胶、脱臭和脱酸。本文首次采用亚临界流体萃取和分子蒸馏联合技术提取油茶籽油,研究其最佳加工工艺,获得了符合国家一级油标准的高品质茶油。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

油茶籽(湖南衡阳市菁晖林业技术开发中心),亚临界烷烃(广州深岩燃气有限公司)。

1.2 主要仪器与设备

DHG-9070 型鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司); RF-201D 旋转蒸发仪(巩义市予华仪器有限公司); 119 型中药粉碎机(浙江瑞安永历制药机械); 600 型数显恒温水浴箱(维城试验器材有限公司); WSL-2 罗维朋比色计(上海精密科学仪器有限公司); 2WAJ 阿贝折射仪(上海第五光学仪器有限公司); 亚临界流体萃取装置(珠海共同机械有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 亚临界萃取单因素试验

取粉碎后茶籽样品 1.5 kg, 萃取压力 0.4 MPa, 萃取时间 70 min, 萃取温度 40 °C, 颗粒度分别为 10、20、30、40、50 目。

取粉碎后茶籽样品 1.5 kg, 颗粒度为 10 目, 萃取压力 0.4 MPa, 萃取时间 70 min、萃取温度 40 °C, 萃取压力分别为 0.3 MPa、0.4 MPa、0.5 MPa、0.6 MPa、0.7 MPa。

取粉碎后茶籽样品 1.5 kg, 颗粒度为 10 目, 萃取压力 0.4 MPa, 萃取时间 70 min, 萃取温度分别为 30 °C、35 °C、40 °C、45 °C、50 °C。

取粉碎后茶籽样品 1.5 kg, 颗粒度为 10 目, 萃取压力 0.4 MPa、萃取温度 40 °C, 萃取时间分别为 30 min、50 min、70 min、90 min、120 min。

取不同量粉碎后茶籽样品, 颗粒度为 10 目, 萃取压力 0.4 MPa、萃取时间 70 min、萃取温度 40 °C, 堆密度为 0.5 kg/L、0.6 kg/L、0.7 kg/L、0.8 kg/L、0.9

kg/L。

1.3.2 亚临界萃取正交试验

采用正交试验法(L₉(3⁴))研究亚临界萃取茶油过程中萃取时间、萃取温度、萃取压力、颗粒度、原料堆密度等因素与萃取率的关系,并根据极差直观分析优化最佳工艺条件。

1.4 亚临界萃取得率测定及计算方法

采用植物油脂含量测定法 GB/T14488.1-2008。

得率=(油茶籽原料含油量-亚临界茶枯含油量)/油茶籽原料含油量×100%

1.5 茶油各种理化指标测定

1.5.1 感官

参照 GB/T 5009.37-2003。

1.5.2 折光指数

参照 GB/T 5527-1985。

1.5.3 碘值

参照 GB/T 5532-1995。

1.5.4 皂化值

参照 GB/T 5534-1995。

1.5.5 不皂化值

参照 GB/T 5535.1-1995。

1.5.6 水分及挥发物

参照 GB/T 5528-1985。

1.5.7 酸值、过氧化值

参照 GB/T 5009.37-2005。

1.5.8 加热试验

参照 GB/T 5531-1995。

1.5.9 冷冻试验

参照 GB/T 17756-1999, 在 0 °C 下冷藏 5.5 h。

1.5.10 色泽

参照 GB/T 17377。

2 结果与讨论

2.1 亚临界萃取单因素试验

2.1.1 原料颗粒度的选择

原料颗粒度的大小,决定萃取过程中原料与萃取溶剂的接触面积,原料颗粒越小,亚临界流体与物料的接触面积越大,有利于提高萃取效率。但粒度过小,原料的堆积密度增大,增大了传质阻力,原料容易板结成块,但亚临界流体在萃取过程中需要利用原料的颗粒度来促进压力差的形成。

图 1 结果表明:当原料颗粒度从 10 目增大到 30 目时,茶油得率缓慢上升并于 30 目达到最大值,超过 30 目时,其得率呈下降趋势,其原因为物料密度过大,增大了原料的传质阻力,得率反而下降。综合考

虑生产成本及实际情况, 原料颗粒度宜为 10 目。

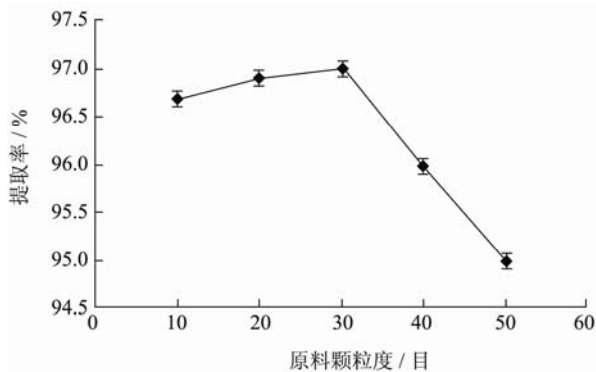


图 1 原料颗粒度对亚临界萃取效果的影响

Fig.1 Effect of particle size of raw material on subcritical extraction

2.1.2 萃取压力的选择

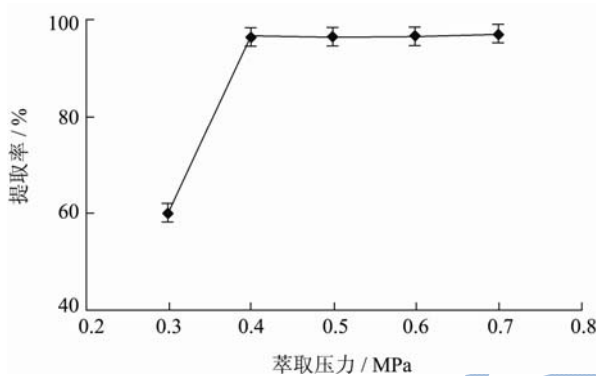


图 2 萃取压力对亚临界萃取效果的影响

Fig.2 Effect of extracting pressure on subcritical extraction

萃取压力是改变亚临界流体对油脂溶解能力的重要参数, 通过加大压力可以增大流体对油脂的溶解能力。但工业生产中, 萃取压力却限制其运用的可行性。萃取压力小于 0.4 MPa 时, 茶油得率随萃取压力的增加而增加, 并于 0.4 MPa 时达到最大值 96.19%, 当超过 0.4 MPa 后, 得率趋向稳定。其原因为: 亚临界流体在真空、无氧的环境下以液态形式存在, 过多的改变压力对其传质能力变化不大。因此, 本试验的萃取压力在 0.4~0.6 MPa 为宜。

2.1.3 萃取温度的选择

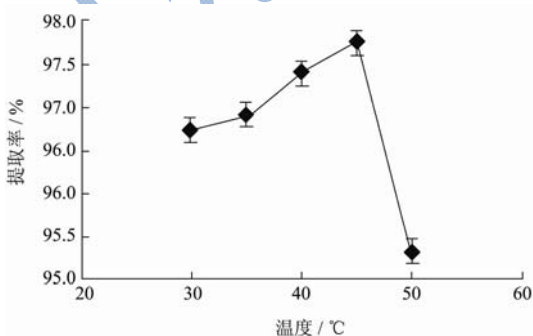


图 3 萃取温度对亚临界萃取效果的影响

Fig.3 Effect of extracting temperature on subcritical extraction

萃取温度的大小影响亚临界流体的密度和油脂的蒸汽压, 进而影响流体对油脂的溶解能力。如图 3, 在 45 °C 之前, 茶油得率随萃取温度的上升而急剧变化, 45 °C 时可达最大值 97.76%; 而 45 °C 之后呈下降趋势。温度上升, 油脂的溶解度增大, 得率上升; 但温度上升到某一程度, 流体在萃取釜中易气化, 萃取过程中传质推动力减小, 得率降低。因此选 35 °C~45 °C。

2.1.4 萃取时间的选择

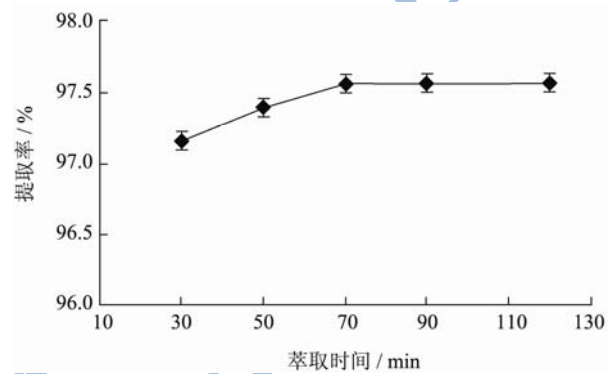


图 4 萃取时间对亚临界萃取效果的影响

Fig.4 Effect of extracting time on subcritical extraction

油脂在亚临界流体中达到溶解平衡需要一定的时间, 但过长的萃取时间会增加能耗。萃取时间的延长, 茶油得率会增加, 于 70 min 时达到最大值 97.55%, 当超过 70 min 后, 得率趋向稳定。萃取时间的增加会造成能耗的增加以及工序时间的延长, 综合考虑, 萃取时间在 30~70 min 为宜。

2.1.5 堆密度的选择

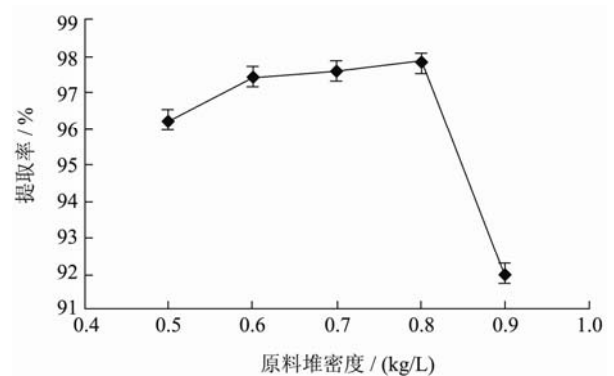


图 5 原料堆密度对亚临界萃取效果的影响

Fig.5 Effect of bulk density of raw material on subcritical extraction

堆密度为单位体积内物料的重量。在实际运用中, 堆密度的大小不仅影响着生产效率的大小, 还影响着萃取过程中压差的形成。堆密度越小, 流体不能很好的与原料接触; 堆密度过大, 流体传质阻力越大, 油脂不能充分溶解到流体中。当堆密度为 0.8 kg/L 时得率最高为 97.85%, 而超过 0.8 kg/L 以后得率缓慢下

降。因此可选用 0.8 kg/L 作为最优堆密度。

2.2 亚临界萃取正交试验

在单因素试验的基础上，采用正交试验来确定亚临界萃取油茶籽油的最佳工艺条件，正交试验设计为：萃取压力、萃取时间、萃取温度、原料堆密度四个因素，采用 $L_9(3^4)$ 进行设计。正交试验因素水平表如表 1，重复 3 次，取平均值作为评价指标，试验结果方差与方差分析见表 2 和 3。

表 1 正交试验因素水平表

Table.1 Orthogonal factor level table

因素水平	A(萃取压力/MPa)	B(萃取时间/min)	C(萃取温度/℃)	D[原料堆密度/(kg/L)]
1	0.4	30	35	0.6
2	0.5	50	40	0.7
3	0.6	70	45	0.8

表 2 $L_9(3^4)$ 试验正交表

Table 2 $L_9(3^4)$ Orthogonal test

编号	A	B	C	D	提取率/%
1	1	1	1	1	97.71
2	1	2	2	2	97.75
3	1	3	3	3	98.1
4	2	1	2	3	97.94
5	2	2	3	1	96.76
6	2	3	1	2	98.82
7	3	1	3	2	98.23
8	3	2	1	3	96.11
9	3	3	2	1	96.34
k1	96.91	97.75	97.56	96.94	
k2	97.84	97.96	97.34	98.27	
k3	97.85	96.89	97.70	97.40	
R	0.94	1.07	0.35	1.33	

表 3 亚临界萃取正交试验方差分析表

Table 3 Orthogonal analysis of variance table of subcritical extraction

变异来源	SS	df	MS	F	Fa
A	1.76	2	0.88	4.52	
B	1.93	2	0.97	5.31	
C	0.19	2	0.10	0.52	$F_{0.05}(2,2)=19$
D	2.74	2	1.37	7.52	
误差	0.36	2	0.18		

根据极差 R 直观分析，进行因素的主次排序，D > B > A > C。即堆密度的影响最大，时间次之，温度最小。最佳萃取工艺为：D₂B₂A₃C₃，即原料堆密度 0.7 kg/L，萃取时间 50 min，萃取压力 0.5 MPa，萃取温度 45 ℃。按照最佳萃取工艺，进行验证性试验，提

取率可达 99.12%。

由方差分析的结果可知，各因素的 F 值均不显著，其原因为误差自由度过小，分析的灵敏度不高的缘故。加之方差分析的误差实际上是由空列来估计的，有时空列包括了一些互作的效应。导致误差平方和过大，使因素的效应达不到显著水平

2.3 亚临界茶油理化性质分析

表 4 亚临界茶油与一级浸出成品茶油理化指标对照

Table 4 Comparison of physical and chemical indicators in national standards of leaching oil products with subcritical extraction of camellia seed oil

指标和组成	亚临界成品茶油	一级浸出成品油
碘值/(10 ⁻² g/g)	83±1.41	≤85
皂化值(KOH)/(mg/g)	154.80±4.24	≤185
折光指数(25℃)	1.46±0.001	1.460~1.464
脂肪凝固点/℃	-8±0.71	-5~-10
不皂化物/(g/kg)	5±1.13	≤15
冷冻试验(0℃, 5.5h)	澄清、透明	澄清、透明
烟点/℃	215±2.12	≥215
酸价 (mg KOH/g)	1.24±0.09	≤0.25

从表 4 可以看出，亚临界法萃取的茶油无论是在皂化值、碘值、折光系数，还是烟点、不皂化物等理化指标上，都能达到一级浸出成品油的标准。主要是因为亚临界萃取是在 40 ℃左右，这样就能很好的避免高温引起的油脂的氧化和酸败。另外从表中还可以看出，亚临界成品茶油的酸价大于一级浸出成品油，其原因还不得知，所以亚临界茶油必须通过化学精炼或者是分子蒸馏处理后才能食用。

2.4 亚临界茶油分子蒸馏脱酸

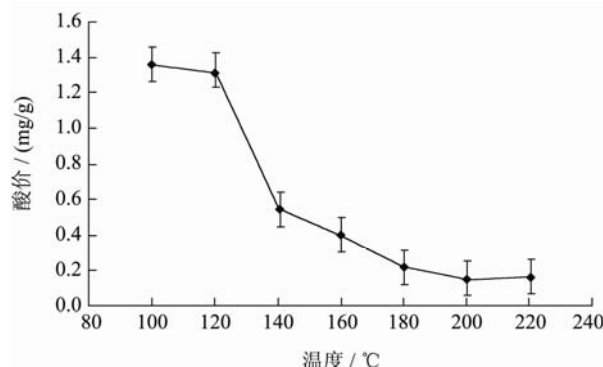


图 6 不同分子蒸馏温度对亚临界茶油脱酸效果的影响

Fig.6 Effect of different molecular distillation temperature on deacidification of subcritical extraction of camellia seed oil

分子蒸馏是一种特殊的液-液分离技术，它不同于传统的蒸馏方法，而是依靠不同物质分子运动平均自由程的差别对液体混合物进行分离的一门新型技术^[6]。从图 6 可知，在一定温度范围内，升高温度，酸

价有不同程度降低,但温度过高,分子蒸馏出来的样品颜色有所加深。根据实际情况,温度宜为160~180 ℃。

3 讨论

3.1 亚临界萃取工艺对脂溶性成分提取中的应用

目前,茶油的传统提取工艺有压榨法和浸出法,新型工艺有水酶法和超临界萃取,其中后者在工业生产中实际应用性不强。

近年来,亚临界萃取技术在食品工业得到了广泛应用,主要集中在食用植物粉的脱脂环节及副产物油脂方面的应用,例如:大豆、花生、核桃、杏仁、小麦胚芽、咖啡豆、南瓜籽等几十种物料的脱脂生产,同时萃取得到相应的植物油。与其他方法相比亚临界萃取具有明显优势:处理物料量一般在30~100吨/日,萃取时间短、成本低。关于其应用,已有多项专利,2001年公开的发明专利(ZL 01108701.3)提供了一种亚临界液化石油气萃取除虫菊酯的方法;2007年公开的发明专利(ZL 0610081101.1)提供了一种亚临界二甲醚流体提取天然除虫菊素的方法,但关于亚临界萃取在油茶方面的利用尚属空白,本文从实际应用出发,对亚临界萃取的相关因素进行了比较系统的研究,从表2得出,亚临界适合油茶油的萃取,且萃取率高达99.12%,有比较明显的优势。

3.2 亚临界茶油品质评价

我国对油脂的品质评价方面与国外相比存在一定的差异^[7]。国外非常注重产量与质量双重评选指标,尤其品质指标要求更加严格,已经对长期贮藏的橄榄油、向日葵油的品质变化做过详细研究。国内许多科研人员从油脂品质这个大方面进行了一些研究,具体到油茶,对油茶制取加工工艺过程、茶油的营养保健价值等方面的研究也比较多,并且也制定并于2003年重新修订了茶油的质量指标等。目前我国对茶油的品质评价主要还是集中在PV、碘值、折光系数、含皂量、皂化值、烟点、酸价、凝固点等理化指标。何方等人^[8]对茶油品质等级标准的制定进行了说明。但标准制定中没有涉及到一些新的提取工艺茶油的等级区别。由于亚临界萃取工艺在原理上和浸出法一致,故暂时选用浸出法的等级评价标准进行分析评价。

3.3 分子蒸馏对油脂的精制

分子蒸馏是一种新型的液-液分离技术,主要是利用不同分子量的物质自由程的不同来进行分离。赵国志等^[9]利用分子蒸馏技术对油脂中的不同成分进行了很好的分离。目前,分子蒸馏技术在油脂精细化工的产品开发中已取得了广泛的应用,采用该技术生产提

纯的油脂及其特有成分,如:维生素类、甾醇类、谷维素、单甘脂、二聚醋、脂肪酸酯,在其他各种有机合成品中,其纯度和性能都达到了很高的要求。

亚临界萃取出来的茶油在酸价方面略高于传统工艺,故在亚临界高效萃取的基础上,利用分子蒸馏对其进行精制,使其中的游离脂肪酸在低真空度的条件下快速馏出,达到精制的目的^[10]。

4 结论

4.1 经过单因素试验和正交试验确定了亚临界萃取油茶籽油的最佳工艺条件:原料堆密度0.7 kg/L,萃取时间50 min,萃取压力0.5 MPa,萃取温度45 ℃。按照最佳萃取工艺,进行验证性试验,提取率可达99.12%。

4.2 对亚临界茶油的理化指标进行分析,发现亚临界茶油除酸价偏高以外,其余指标都可以达到国家一级浸出成品油的标准。目前亚临界茶油的等级评价指标,在国内属于空白。

4.3 针对亚临界茶油酸价偏高,结合分子蒸馏脱酸试验,分子蒸馏精制条件为:温度160 ℃,真空度为1.0~2.0 Pa,精制油酸价为0.22 mg/g,下降70.87%。

参考文献

- [1] 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):10-11
- [2] 郑光耀,薄采颖,张景利.亚临界水萃取技术在植物提取物领域的应用研究进展[J].林产化学与工业,2010,30(5):108-109
- [3] BAEK J Y, LEE J M, LEE S C. Extraction of nutraceutical compounds from licorice roots with subcritical water [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63: 661-662
- [4] HAWTHORNE S B, GRABANSKI C B, HAGEMAN K J, et al. Simple method for estimating polychlorinated biphenyl concentrations on soils and sediments using subcritical water extraction coupled with solid-phase microextraction [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 814(12): 151-160
- [5] Rogelio Soto Ayala. Continuous subcritical water extraction as a useful tool for isolation of edible essential oils [J]. Food Chemistry, 2001, 75: 109-113
- [6] 陈建华,黄少烈,朱宝璋.分子蒸馏技术在天然药物分离纯化中的应用[J].中国现代应用药学杂志,2006,23(2):105-106
- [7] 黄安诚,周淑婷,吴雪辉,等.不同加热方式对茶油品质指标的影响[J].食品科技,2009,34(6):132-134
- [8] 何方,何柏,李忠海,等.茶油产品品质等级标准制订说明[J].经济林研究,2004,22(4):105-108

[9] 赵国志.分子蒸馏技术在油脂精细化工中的应用[J].粮油食品科技,2000,8(5):13-16

[10] 马传国.分子蒸馏对花椒籽油脱酸的研究[J].粮油加工与食品机械,2001,12:40-42

