

茶叶籽油生产中的反式脂肪酸变化

陈德经¹, 曹寒梅², 秦公伟²

(1. 陕西理工学院 陕西省资源生物重点实验室, 陕西 汉中 723001;

2. 陕西理工学院生物科学与工程学院, 陕西 汉中 723001)

摘 要: 研究茶叶籽油生产中反式脂肪酸产生与变化的原因。对茶叶籽冷榨毛油、脱胶、脱酸和脱色, 以及对在 150、200、250、270℃ 经 1、2、3、4h 的脱臭脱水油脂, 用氢氧化钾-甲醇溶液甲酯化, 以 37 种脂肪酸标准品为对照, 采用气相色谱法测定茶叶籽油中反式脂肪酸的组成及含量的变化。结果表明: 冷榨毛油、脱胶、脱酸、脱色油脂均不含反式脂肪酸, 茶叶籽油脱臭、脱水温度高于 250℃, 容易产生反式脂肪酸, 而低于 150℃、时间小于 3h, 不会产生反式脂肪酸。

关键词: 茶叶籽油; 加工; 反式脂肪酸; 气相色谱

Changes of Trans Fatty Acids in Production of Tea Seed Oil

CHEN De-jing¹, CAO Han-mei², QIN Gong-wei²

(1. Shaanxi Provincial Bio-resource Key Laboratory, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China;

2. School of Biological Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract: This study aimed to investigate the cause of generation and transformation of trans fatty acids in tea seed oil production. Crude tea seed oil was prepared by cold press technology followed by degumming, deacidification and bleaching. The oil sample was further subjected to esterification using potassium hydroxide-methanol solution methyl before deodorization and dehydration. The changes of fatty acid composition and the content of trans fatty acids in the final oil products were determined by gas chromatography in comparison with 37 kinds of fatty acids standards. The results showed that no trans fatty acids were detected in cold pressed crude oil, deacidified or decolored oil. High temperatures ($\geq 250^\circ\text{C}$) could result in the generation of trans fatty acids while they were undetectable in the oil samples deodorized and dehydrated at low temperature ($\leq 150^\circ\text{C}$) for less than 3 hours.

Key words: tea seed oil; processing; trans fatty acids; gas chromatography (GC)

中图分类号: TQ644.46

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)19-0114-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201319025

我国茶园总面积约 195 万 hm^2 , 年产茶叶籽 290 余万吨, 茶叶籽中含 25%~35% 的茶叶籽油, 其中不饱和脂肪酸含量达 80% 以上, 尤其是亚油酸含量达 20% 以上, 被誉为“油酸之王”^[1]。茶叶籽油与地中海橄榄油成分基本相同, 茶叶籽油也被誉为“东方橄榄油”^[2]。茶叶籽油中还含 VE、VA、茶多酚、茶碱等功能成分, 具有降低胆固醇含量、防治心血管等疾病^[3]的作用。但茶叶籽油在精炼过程中, 会导致不饱和脂肪酸转变成反式脂肪酸 (TFA)^[4-5]。反式脂肪酸会降低血液中有有益的高密度脂蛋白 (HDL) 含量, 而使有害的低密度脂蛋白 (LDL) 含量增加^[6]; 反式脂肪酸会影响人体必需脂肪酸的消化吸收, 对胎儿的影响表现为缺乏必需脂肪酸、影响生长发育^[7]; 反式脂肪酸可导致心血管疾病的发生, 促使动脉硬化增

加血液黏稠度和凝聚力, 从而导致血栓的形成, 大量摄入反式脂肪酸, 使老年人容易诱发老年痴呆症^[8]; 摄入较多的反式脂肪酸会增加患糖尿病的危险^[9], 并与癌症 (结肠癌、前列腺癌、乳腺癌) 的发生有关^[10-11]; 反式脂肪酸还会影响男性生育能力, 已被公认为人类健康的隐型“杀手”^[12]。世界卫生组织、联合国粮农组织在《膳食营养与慢性疾病》(2003 年版) 中建议“反式脂肪酸最大摄入量不超过总能量的 1%”^[13-14]。中国卫生部发布了《食品安全国家标准 预包装食品营养标签通则》国家标准规定“每天摄入反式脂肪酸不应超过 2.2g, 过多摄入有害健康^[15]”。但在食用油的标准中还没有明确对反式脂肪酸进行限制, 食用油中反式脂肪酸没有检验而超标情况普遍存在。

收稿日期: 2012-07-25

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2011JM3008); 陕西省教育厅重点实验室项目(11JS032)

作者简介: 陈德经(1961—), 男, 副教授, 硕士, 研究方向为食品生物技术。E-mail: cdjslg@126.com

茶叶籽油作为高档的木本油脂,在茶叶籽油加工过程中,控制茶叶籽油不含或少含反式脂肪酸,研究茶叶籽油中反式脂肪酸产生与变化的原因,对于保障茶叶籽油的质量安全极为重要。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

茶叶籽油 陕西华丰农林科技有限公司。

十三烷酸甲酯标准品(纯度不低于99%) 上海安谱科学仪器有限公司;37种脂肪酸甲酯混合标准品(货号:47885-U) 美国Sigma公司;异辛烷(色谱纯) 天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠(分析纯)、甲醇(色谱纯)、硫酸氢钠(分析纯) 天津永晟精细化工有限公司。

GC-2010气相色谱仪(FID检测器) 日本岛津公司;FA2004N电子天平 上海精密科学仪器有限公司。

1.2 茶叶籽油生产中影响反式脂肪酸形成的因素^[16]

1.2.1 不同加工工艺对反式脂肪酸的影响

茶叶籽油生产的工艺流程:茶叶籽→脱壳→压榨→过滤毛油→脱胶→脱酸→脱色→脱臭、脱水。

茶叶籽经过烘烤后机械脱壳,除去霉烂籽,采用双螺杆压榨机榨油,压滤机过滤毛油,用磷酸脱胶、碱法脱酸达到油脂的酸价;在80℃、搅拌速率30r/min、5%活性炭和白土按质量比1:5复合脱剂脱色,0.08Pa抽真空,150℃鼓N₂脱臭脱水1h,达到油脂标准。分别对毛油、酸化脱胶、碱法脱酸、硅藻土脱色工艺单元的油脂,按1.3.2节的方法进行甲酯化,用气相测定其顺、反式脂肪酸的种类和含量变化。

1.2.2 脱臭脱水的温度与时间对反式脂肪酸的影响

对脱胶、脱酸、脱色的油脂,150℃加热1h,脱臭、脱水后倒入小烧杯中100mL;继续加热2h,倒入小烧杯中100mL;继续加热3h,倒入小烧杯中100mL;继续加热4h,倒入小烧杯中100mL。同样的方法制备油脂脱臭、脱水温度为200、250、270℃加热时间为1、2、3、4h的茶叶籽油。然后分别对油脂进行甲酯化,气相色谱测定反式脂肪酸的种类及含量变化。

1.3 气相色谱法检测脂肪酸与反式脂肪酸^[17-18]

1.3.1 标准溶液的配制

氢氧化钾甲醇溶液配制:称取13.1g氢氧化钾溶于80mL甲醇中,冷却至室温甲醇定容至100mL,加入约5g无水硫酸氢钠,充分搅拌后过滤保留澄清溶液,得到2mol/L氢氧化钾甲醇溶液。

37种脂肪酸甲酯混合标准溶液:将1mL的37种脂肪酸甲酯混合标准品,用异辛烷定容至10mL容量瓶中,配制成1mg/mL的溶液。

1.3.2 油脂的甲酯化

称取60mg(精确到0.1mg)各种加工处理后茶叶籽油置于10mL容量瓶中,加入4mL异辛烷、0.2mL氢氧化剂-甲

醇溶液于瓶中,塞紧瓶塞,剧烈振摇1~2min,至容量瓶内混合溶液澄清,再加入1g一水合硫酸氢钠剧烈振摇,静置0.5min,取上清液待测。

1.3.3 气相色谱条件^[19-20]

色谱柱SP-2560(100m×0.25mm,0.2μm);升温程序140℃保持5min,以4℃/min升至210℃,保持15min;以3℃/min升至240℃,保持15min;载气99.999%高纯N₂,流速1.06mL/min;进样口温度240℃,检测器(FID)温度260℃,进样量5μL;分流比99:1。

1.3.4 气相色谱检测

根据气相色谱法出峰时间与出峰顺序确定化合物,依据是检测器对某一组分的响应值(峰面积或峰高)与该组分通过检测器的量成正比而定。同一检测器对同量的不同物质具有不同的响应值,得到的峰面积或峰高不尽相同,为了使产生的相应信号能定量代表物质的含量,色谱定量分析时引入FID校正因子。

1.3.4.1 FID响应因子

通过公式(1)计算各组分FID响应因子。

$$F_x = \frac{M_x}{n \times A_t} \quad (1)$$

式中: F_x 为组分x的FID响应因子; M_x 为组分x的相对摩尔质量; n 为脂肪酸组分x的碳原子数; A_t 为碳原子的相对原子质量($A_t=12.01$)。

1.3.4.2 FID校准因子

通过公式(2)计算各组分FID校准因子。

$$f_x = \frac{F_x}{F_s} \quad (2)$$

式中: f_x 为组分x的校准因子; F_x 为组分x的FID响应因子; F_s 为C_{13:0}的FID响应因子($F_s=1.463$)。其中C_{13:0}的FID响应因子($F_s=1.463$)是参比($f_x=1.00$),计算中使用的所有其他校准FID响应因子是相对这个值而言的。

1.3.4.3 甲酯化试样的检测和相对含量的计算

吸取茶叶籽油甲酯化上清液5μL注入气相色谱仪,在1.3.3节的色谱条件下,检测并运用已经计算的37种脂肪酸甲酯的FID校准因子,通过公式(3)计算各组分的相对含量。

$$m_x = \frac{A_x \times f_x \times 100}{A_t} \quad (3)$$

式中: m_x 为峰面积百分率法计算的组分x相对含量/%; A_x 为组分x的相应峰面积; f_x 为组分x的校准因子; A_t 为所有峰校准面积的总和除去溶剂峰。

2 结果与分析

2.1 37种脂肪酸甲酯FID校正因子的确定

根据气相色谱峰(图1)面积,按照公式(1)、(2)计算37中脂肪酸甲酯的FID校正因子结果见表1。

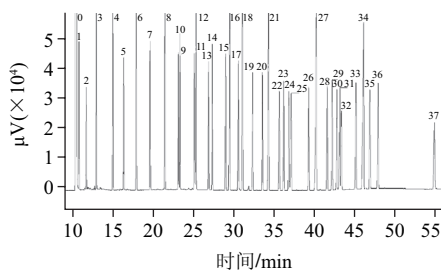


图1 37种顺、反式脂肪酸的气相色谱图

Fig.1 GC chromatograms of 37 types of *cis*- and *trans*-fatty acids

表1 37种脂肪酸甲酯的FID校正因子
Table 1 FID response factors for detection of 37 types of fatty acids

峰序 号	脂肪酸 组分	保留 时间/min	峰面 积 A_x	相对含量 $m_x/\%$	脂肪酸甲酯相 对摩尔质量 M_x	脂肪酸 碳数 n	FID响应 因子 F_x	FID校正 因子 f_x
1	C _{4:0}	10.939	61765.5	4	102.13	4	2.126	1.453
2	C _{6:0}	11.674	81352.4	4	130.18	6	1.807	1.235
3	C _{8:0}	12.924	96223.5	4	158.23	8	1.647	1.126
4	C _{10:0}	14.972	104310.5	4	186.29	10	1.551	1.060
5	C _{11:0}	16.336	49536.3	2	200.28	11	1.516	1.036
6	C _{12:0}	17.904	113537.8	4	214.34	12	1.487	1.017
7	C _{13:0}	19.629	54207.7	2	228.37	13	1.463	1.000
8	C _{14:0}	21.46	121393.2	4	242.39	14	1.442	0.986
9	C _{14:1}	23.142	53836.3	2	240.39	14	1.430	0.977
10	C _{15:0}	23.341	57547.1	2	256.42	15	1.423	0.973
11	C _{15:1}	25.119	58577.3	2	254.42	15	1.412	0.966
12	C _{16:0}	25.324	206999.5	6	270.44	16	1.407	0.962
13	C _{16:1}	26.888	52558.1	2	268.43	16	1.397	0.955
14	C _{17:0}	27.362	59863.6	2	284.49	17	1.393	0.953
15	C _{17:1}	29.022	59831.5	2	282.48	17	1.384	0.946
16	C _{18:0}	29.522	130943.1	4	298.49	18	1.381	0.944
17	C _{18:1n9t}	30.593	58882.6	2	296.48	18	1.371	0.938
18	C _{18:1n9c}	31.096	130852.2	4	296.48	18	1.371	0.938
19	C _{18:2n6t}	32.373	55956.4	2	294.46	18	1.362	0.931
20	C _{18:2n6c}	33.599	60035.0	2	294.46	18	1.362	0.931
21	C _{20:0}	34.365	134290.6	4	326.55	20	1.359	0.929
22	C _{18:3n3c}	35.687	59058.3	2	292.46	18	1.353	0.925
23	C _{20:1}	36.26	60323.4	2	324.53	20	1.351	0.924
24	C _{18:3n3t}	36.869	56505.7	2	292.46	18	1.353	0.925
25	C _{21:0}	37.199	62917.1	2	340.57	21	1.350	0.923
26	C _{20:2}	39.355	61339.3	2	322.52	20	1.343	0.918
27	C _{22:0}	40.278	134387.4	4	354.6	22	1.342	0.918
28	C _{20:3n3c}	41.642	87682.7	2	320.52	20	1.334	0.912
29	C _{22:1n9}	42.268	80332.3	2	352.58	22	1.334	0.912
30	C _{20:3n3t}	42.832	67573.8	2	320.52	20	1.334	0.912
31	C _{20:4n6}	43.225	71705.1	2	318.54	20	1.326	0.907
32	C _{23:0}	43.393	49081.8	2	368.62	23	1.334	0.912
33	C _{22:2}	45.207	58071.5	2	350.56	22	1.327	0.907
34	C _{24:0}	46.15	135548.5	4	382.65	24	1.328	0.908
35	C _{20:5n3}	46.92	54665.1	2	316.62	20	1.318	0.901
36	C _{24:1}	47.977	63550.9	2	380.64	24	1.321	0.903
37	C _{22:6n3}	54.959	43063.3	2	342.56	22	1.296	0.886

2.2 不同加工条件对茶叶籽油中反式脂肪酸的影响

对冷榨毛油、脱胶、脱酸、脱色油测定其中顺、反式脂肪酸的种类和含量的变化，结果见表2。

表2 茶叶籽油的加工工艺对反式脂肪酸含量的影响
Table 2 Effect of processing conditions on the composition and contents of *trans* fatty acids in tea seed oil

脂肪酸	毛油	脱胶油	脱酸油	脱色油
C _{18:1n9t}	ND	ND	ND	ND
C _{18:1n9c}	60.909	61.998	62.347	64.274
C _{18:2n6t}	ND	ND	ND	ND
C _{18:2n6c}	20.126	20.549	20.821	20.982
C _{18:3n3c}	0.164	0.141	0.147	0.155
C _{20:5n3c}	0.021	0.033	0.038	0.045

注：ND. 未检出。表3同。

由表2可知，冷榨茶叶籽毛油、脱胶、脱酸、脱色油脂的加工中，均未检出反式脂肪酸，不会导致不饱和脂肪酸转化成反式脂肪酸。

2.3 脱臭、脱水工艺对反式脂肪酸的影响

经脱胶、脱酸、脱色的油脂，经150、200、250、270℃，分别1、2、3、4h的脱臭和脱水处理，茶叶籽油中反式脂肪酸含量的变化，见表3。

表3 不同加热温度和时间对茶叶籽油中反式脂肪酸的影响
Table 3 Effect of heating temperature and processing time on the content of *trans* fatty acids in tea seed oil

脱色温度/℃	反式脂肪酸	加热时间/h			
		1	2	3	4
150	C _{18:1n9t}	ND	ND	0.050	0.073
	C _{18:2n6t}	ND	ND	ND	ND
	反式脂肪酸总量	ND	ND	0.050	0.073
200	C _{18:1n9t}	ND	0.225	0.364	0.523
	C _{18:2n6t}	ND	ND	ND	0.054
	反式脂肪酸总量	ND	0.225	0.364	0.577
250	C _{18:1n9t}	0.367	0.857	1.387	2.369
	C _{18:2n6t}	0.056	0.112	0.141	0.191
	反式脂肪酸总量	0.423	0.969	1.528	2.560
270	C _{18:1n9t}	0.620	1.460	2.548	4.078
	C _{18:2n6t}	0.101	0.183	0.252	0.298
	反式脂肪酸总量	0.721	1.643	2.800	4.376

注：C_{18:1n9t} 为反式油酸；C_{18:2n6t} 反式亚油酸。

由表3可知，茶叶籽油在150℃脱臭、脱水，加热3h开始产生反式油酸，不产生反式亚油酸；在200℃、加热2h开始产生反式油酸，加热4h产生反式亚油酸；在250℃以上、加热1h均产生反式油酸和反式亚油酸。反式亚油酸的生成比反式油酸需要更高的温度和更长的时间，反式脂肪酸的产生随着温度的升高，加热时间的延长而增多，在270℃、加热4h脱臭脱水条件下，反式脂肪酸产生量达到4.376%。

油脂脱臭、脱水的温度越高，温度与反式脂肪酸的曲线斜率越大，说明温度是茶叶籽油脱臭、脱水中产生反式脂肪酸的主要因素，油脂脱臭、脱水时间3h以上，反式脂肪酸明显增加。在油脂生产过程中，脱臭、脱水的温度不超过200℃、时间小于3h，能够有效地控制反式脂肪酸的产生，因此，温度不超过150℃、时间小于3h，不会产生反式脂肪酸。

3 结 论

在茶叶籽油的生产中,冷榨、脱胶、脱酸、脱色等工艺中均不产生反式脂肪酸,在脱臭、脱水工艺中可产生反式脂肪酸,其中脱臭、脱水温度是油脂产生反式脂肪酸的主要原因,其次是加热时间。在油脂脱臭、脱水过程中,温度越高,时间越长,反式脂肪酸产生越多,反式油酸较反亚油酸更容易形成,油脂脱臭、脱水的温度250℃以上,极易产生反式脂肪酸。脱臭、脱水温度不超过200℃、时间小于3h,能有效控制反式脂肪酸的形成;温度低于150℃、时间小于3h,油脂生产过程中不产生反式脂肪酸。因此,茶叶籽油生产中,控制反式脂肪酸需要降低油脂脱臭、脱水时的温度与时间。

参考文献:

- [1] 曹国锋, 邬冰, 钟守贤. 茶叶籽油、油茶籽油与茶树油的区别[J]. 中国油脂, 2008, 33(8): 17-20.
- [2] 柏云爱, 宋大海, 张富强, 等. 油茶籽油与橄榄油营养价值的比较[J]. 中国油脂, 2008, 33(3): 39-41.
- [3] 陈梅芳, 顾景范, 孙明堂, 等. 茶油延缓动脉硬化形成及其机理的探讨[J]. 营养学报, 1996, 18(1): 13-18.
- [4] 夏天文, 孟橘, 杨帆, 等. 脱臭过程对油脂反式脂肪酸含量的影响[J]. 中国油脂, 2007, 32(1): 18-20.
- [5] 苏德森, 林虬, 陈涵贞. 加热对油茶籽油中反式脂肪酸形成的影响[J]. 中国油脂, 2010, 35(12): 62-66.
- [6] 沈建福, 张志英. 反式脂肪酸的安全问题及最新研究进展[J]. 中国粮油报, 2005, 20(4): 88-91.
- [7] 赵国志. 油脂食品中反式脂肪酸问题与现状[J]. 粮食与油脂, 2003(2): 12-13.
- [8] 吴红梅. 反式脂肪酸与血脂水平和心血管疾病发生的危险性[J]. 国外医学临床: 生物化学与检验学分册, 1999(2): 91-120.
- [9] van DAM R M, RIMM E B, WILLETT W C. et al. Dietary patterns and risk for type 2 diabetes mellitus in US men[J]. Ann Intern Med, 2002, 136: 201-209.
- [10] 袁向华. 食品中的反式脂肪酸问题探讨[J]. 中国卫生标准管理, 2010(1): 88-91.
- [11] KING I B, KRISTAL A R, SCHAFFER S, et al. Serum trans fatty acids are associated with risk of prostate cancer in beta carot and retinol efficacy trial[J]. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev, 2005, 14(4): 988-992.
- [12] VOORRIPS L E, BRANTS H A, KARDINAAL A F, et al. Intake of conjugated acid fat, and other acids in relation to postmenopausal breast cancer: the Netherland cohort study on diet and cancer[J]. American Journal of Clinical Nutrition, 2002, 76(4): 873-882.
- [13] 国信. 美国食品包装营养标签又有新规定: 标注反脂肪酸含量[J]. 食品信息与技术, 4004(8): 7.
- [14] 郭桂萍, 王均. 反式脂肪酸的来源、危害和各国采取的措施[J]. 中国食物与营养, 2005(11): 58-59.
- [15] GB 28050—2011 食品安全国家标准 预包装食品营养标签通则[S]. 2011.
- [16] 陈林杰, 麻成金, 黄群, 等. 茶叶籽油精炼研究[J]. 中国油料作物学报, 2008, 30(2): 235-238.
- [17] GB/T 22507—2008 动植物油脂 植物油中反式脂肪酸异构体含量测定 气相色谱法[S]. 2008.
- [18] 宋立华, 李云飞, 汤楠. 食品中反式脂肪酸的分析方法研究进展[J]. 上海交通大学学报: 农业科学版, 2007(1): 19-21.
- [19] 黄杰. 甲酯化-气相色谱法检测食品中反式脂肪酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(9): 1054-1056.
- [20] SATCHITHANANDAM S, FRITSCHER J, RADER J I. Gas chromatographic analysis of infant formulas for total fatty acids, including trans fatty acids[J]. J AOAC International, 2002, 85(1): 86-94.