

文章编号:2095-6002(2013)01-0060-04

引用格式:侯建军,陈存社,张甜甜,等.羊腰部脂肪中共轭亚油酸提取及热稳定性.食品科学技术学报,2013,31(1):60-63.
HOU Jian-jun, CHEN Cun-she, ZHANG Tian-tian, et al. Study on Extraction and Thermal Stability of Conjugated Linoleic Acid from Sheep Waist Fat. Journal of Food Science and Technology, 2013, 31(1): 60-63.

羊腰部脂肪中共轭亚油酸提取及热稳定性

侯建军, 陈存社*, 张甜甜, 任雅琳, 周正
(北京工商大学食品学院, 北京 100048)

摘要: 通过以羊腰部脂肪为原料,对比不同有机溶剂对油脂的提取效果,对比并确定油脂较佳提取条件及共轭亚油酸较佳提取效果,同时研究了温度对动物油脂中共轭亚油酸质量分数的影响。结果表明正己烷的油脂提取效果相比于石油醚、环己烷和无水乙醇较好,通过正交试验确定了较佳提取条件为提取温度为60℃,提取时间为4h, $V(\text{溶剂}):m(\text{油脂})$ 为8L/kg。在较佳提取条件下,油脂提取率为88.72%,共轭亚油酸质量分数为6.31mg/g。油脂中共轭亚油酸随温度升高有下降趋势,在130℃时质量分数略有增加。

关键词: 动物油脂; 提取; 共轭亚油酸; 温度
中图分类号: TS228 **文献标志码:** A

食用动物油脂包括猪油、牛油和羊油等,是利用动物脂肪组织中提炼出固态或半固态脂类经过加工制得的脂类产品。我国动物油脂原料丰富,其产量占油脂总量的30%,是仅次于大豆油的第二大重要油脂资源^[1]。动物油脂资源丰富,但是产品单一,油脂利用率较低。

共轭亚油酸(conjugated linoleic acid, CLA)是由必需脂肪酸亚油酸衍生的共轭双烯酸的多种位置和几何异构体的总称^[2]。理论上共轭亚油酸的异构体有56种,目前大约有17种CLA的异构体已得到证实,其中c-9, t-11CLA异构体是主要的存在形态^[3]。共轭亚油酸的生理功能包括促进脂肪分解与改善体脂组成,提高机体免疫功能和改善骨组织代谢,降低胆固醇和抗血栓作用,抗癌作用^[4]。

CLA主要存在于动物体内,植物含有量较少,反刍动物体内的CLA又明显高于非反刍动物中的CLA质量分数,其中羔羊的CLA质量分数最高,达

到4.3~19mg/g脂肪^[5]。羊脂肪作为羊肉的附带物,含有饱和脂肪酸常遭到人们厌弃。羊脂肪较其他动物油脂含有较多CLA,国内外较少有以羊脂肪为原料提取富集CLA的报道。从动物体内提取功能性油脂提取成份主要为鱼油EPA、DHA的报道。

本文对蒸煮法、碱水解法、溶剂浸提法提取羊油效果进行了系统的比较分析,同时又对不同有机溶剂提取油脂效果进行了研究。为从动物油脂中分离富集高纯度共轭亚油酸提供了有利条件。

1 材料和仪器

1.1 材料

羊腰脂肪,市售;CLA标准品,质量分数≥99%,NU-CHEK-PREP公司;正己烷、环己烷、无水乙醇、石油醚均为分析纯,购于北京化工厂。

1.2 仪器

YG-2型索氏抽提器;HH-2型数显恒温水浴

收稿日期:2012-07-04

基金项目:北京市教委科技发展计划项目(KZ20110011013);学科与研究生教育—重点学科—应用化学资助项目(PXM2012_014213_000038)。

作者简介:侯建军,男,硕士研究生,研究方向为功能性油脂;

*陈存社,男,教授,博士,主要从事食品发酵方面的研究。通讯作者。

锅,金坛市杰瑞尔电器有限公司;电子天平,上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂;RV10型旋转蒸发仪,德国IKA公司;Agilent-Gerstel 6890N-5975C型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司。

2 实验方法

2.1 脂肪提取率的测定

脂肪提取率的测定参照文献[6],如式(1)。

$$\rho = \frac{M_1}{M_2} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中 ρ 为脂肪提取率, M_1 为旋蒸后油脂质量, M_2 为羊腰脂肪质量。

2.2 不同溶剂提取

取一份经过预处理的均匀一致的羊腰部脂肪(以下方法中脂肪均来自同一块羊腰部脂肪)。准确称取5g脂肪,置于100mL锥形瓶中,分别加入石油醚、正己烷、环己烷和无水乙醇,浸泡24h后,加入无水硫酸钠,震荡除去溶剂中水,然后进行过滤,滤液置于圆底烧瓶中,进行旋转蒸发,将有机溶剂蒸发完全后,称取脂肪质量,并测量不同提取条件下,共轭亚油酸的质量分数。

2.3 不同提取方法

蒸煮法准确称取脂肪5g,置于100mL烧杯中,加入20mL水,煮沸30min后,冷却至室温,过滤掉残渣。碱水解法^[7]准确称取脂肪5g,置于100mL烧杯中,加入20mL水,pH值调到9,45℃下水解5min,然后升温至80℃水解80min,过滤掉残渣。正己烷提取法为以正己烷为溶剂,考虑提取温度,时间,正己烷用量为因素,设计3水平3因素正交试验确定较佳提取工艺。

2.4 共轭亚油酸质量分数测定

气相色谱条件为HP-5型色谱柱(60.0m×250.00μm×0.25μm);进样温度250℃;检测器250℃;以氦气为载气;升温程序为初始温度40℃,以15℃/min升温至220℃保持5min,然后3℃/min升温至250℃保持5min,共运行32min,进样量1μL,分流比2:1,氢火焰离子化检测器FID,载气为高纯氦气,燃气为氢气,助燃气为空气。

2.5 加工温度对食品中CLA质量分数的影响

将8份5g脂肪分别置于室温,70,80,90,100,110,120,130℃下20min,冷却至室温待测。

2.6 数据处理

用SPSS软件处理并分析实验数据。

3 结果与讨论

3.1 羊腰脂肪中总脂肪质量分数测定

索氏抽提利用溶剂回流及虹吸原理,使固体物质连续不断地被纯溶剂萃取,重复回流提取,增加了油脂与纯溶剂的接触机会,大大减少了油脂的提取时间,5g羊腰脂肪索氏抽提结果见表1,计算油脂中总脂肪质量分数为63.58%。

表1 总脂肪质量分数测定

Tab. 1 Determination of total fat mass percentage

序号	总脂肪质量/g	总脂肪质量分数/%
1	3.235	64.70
2	3.165	63.29
3	3.198	63.96
4	3.119	62.37
均值	3.179	63.58

3.2 不同有机溶剂提取脂肪比较

4种溶剂提取脂肪效果结果见图1,其中石油醚与正己烷提取率较高分别为68.13%和66.27%,环己烷较低提取率为63.00%,无水乙醇提取率最低为10.13%。无水乙醇提取脂肪效果不理想,原因是脂肪在无水乙醇中溶解性较低,石油醚脂肪提取率略高于正己烷。正己烷提取脂肪中CLA质量分数为4.98mg/g,石油醚提取脂肪中CLA质量分数4.66mg/g,略低于正己烷提取脂肪中CLA质量分数。正己烷作为溶剂广泛应用于植物油的提取,本实验研究发现其对动物油脂也有较好的提取效果。

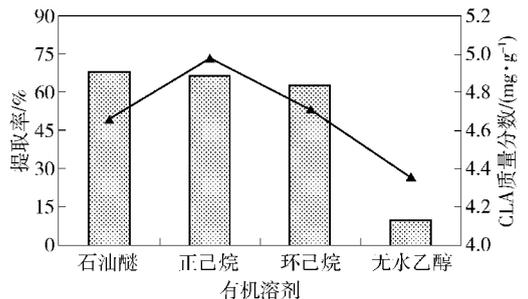


图1 不同提取溶媒的脂肪提取率和CLA质量分数

Fig. 1 Fat extraction yield and content of CLA by different solvent systems

3.3 正己烷提取脂肪工艺研究

通过不同溶剂对比确定正己烷对于动物脂肪提取效果好,提取的脂肪中CLA较高。以正己烷为溶剂选择提取温度、提取时间、V(溶剂):m(油脂)作

为实验因素,确定不同的水平,以脂肪提取率 ρ 和 CLA 质量分数 y 为实验指标,采用 3 因素 3 水平 $L_9(3^3)$ 正交表. 试验因素水平,见表 2;正交试验设计及结果,见表 3;方差分析,见表 4.

表 2 $L_9(3^3)$ 正交试验的因素水平表Tab. 2 Factors and levels of $L_9(3^3)$ orthogonal experiment

水平	因素		
	温度/°C	时间/h	$V(\text{溶剂}):m(\text{油脂})/(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$
1	40	3	4
2	50	4	8
3	60	5	12

对于生产而言,提高生产效率,降低能耗,节约生产成本,要求动物油脂提取时油脂提取率较高及油脂中 CLA 浓度尽可能高的前提下,加热温度尽可能降低,提取时间尽可能缩短. 表 3 和表 4 的结果表明,温度油脂的提取率有显著性影响 ($p < 0.05$) 对 CLA 的质量分数影响不显著 ($p > 0.05$),温度越高,油脂的提取率越高,而相应的 CLA 质量分数先升高后降低,这可能是由于温度升高使 CLA 的热稳定性降低,部分 CLA 被氧化或者异构化为其他物质,在确保油脂提取率最大同时 CLA 质量分数高的条件下,提取温度确定为 60 °C 较好. 温度对油脂的提取率及 CLA 质量分数均有显著性影响 ($p < 0.05$),提取时间越长油脂的提取率越高,相应的 CLA 质量分数也越多,主要是因为脂肪的提取是缓慢过程,时间充足下油脂缓慢释放,CLA 质量分数相应增加,从节能考虑,4 h 油脂提取率及 CLA 质量分数均较高,效果较好. $V(\text{溶剂}):m(\text{油脂})$ 对提取率及 CLA 质量分数影响均显著 ($p < 0.05$), $V(\text{溶剂}):m(\text{油脂})$ 越大及 CLA 质量分数越多,是因为溶剂增加是 CLA 与氧接触的面积减少,对 CLA 起保护作用, $V(\text{溶剂}):m(\text{油脂})$ 选择为 8 较为合适. 因此,较佳组合为 $A_3B_2C_2$.

表 4 方差分析

Tab. 4 Analysis of variance

方差来源	偏差平方和		自由度		均方差		F 值		显著性	
	m	y	m	y	m	y	m	y	m	y
温度	439.812	0.022	2	2	219.906	0.011	82.688	2.331	0.012	0.300
时间	140.328	0.180	2	2	70.164	0.09	26.383	19.432	0.037	0.049
$V(\text{溶剂}):m(\text{油脂})$	152.976	0.214	2	2	76.488	0.107	28.760	23.101	0.034	0.041
误差	5.319	0.009	2	2	2.659	0.005				
总和	738.93	0.425	8	8	369.200	0.213				

表 3 正交试验设计及结果

Tab. 3 Arrangement and result of orthogonal experiment

序号	温度/°C	时间/h	$V(\text{溶剂}):m(\text{油脂})/(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$	m/g	$y/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
1	1	1	1	56.62	6.00
2	1	2	2	73.29	6.54
3	1	3	3	72.34	6.36
4	2	1	2	77.06	6.22
5	2	2	3	84.93	6.76
6	2	3	1	78.64	6.10
7	3	1	3	81.15	6.29
8	3	2	1	78.64	6.19
9	3	3	2	91.22	6.24
$K_1/3$	64.417	71.610	71.300		
m $K_2/3$	80.210	78.953	80.523		
$K_3/3$	83.670	80.733	79.473		
r	16.253	9.123	9.223		
较佳组合 $A_3B_3C_2$					
$K_1/3$	6.30	6.170	6.097		
$K_2/3$	6.36	6.497	6.333		
y $K_3/3$	6.24	6.233	6.470		
r	0.120	0.327	0.373		
较佳组合 $A_2B_2C_3$					

3.4 不同方法提取油脂理化性质比较

通过对于不同提取方法所得油脂理化性质如表 5,蒸煮法及碱水解法提取的油脂过氧化值超出了食用动物油脂卫生标准的要求,同时感官品质较差,油脂浑浊,含有少量杂质. 碱水解法主要应用于鱼油的提取,它能破坏脂肪与蛋白的连接,使组织间的脂肪游离出来,在羊油提取上效果差. 溶剂浸提下油脂油脂的酸价过氧化值符合食用动物油脂卫生标准,可以作为食用油,同时为进一步富集 CLA 提供了原料.

表5 不同方法提取油脂理化性质

Tab.5 Physical and chemical properties of fat by different methods of extraction

理化性质	酸价/ (KOH mg·g ⁻¹)	过氧化值/ (mmol·kg ⁻¹)	感官品质
蒸煮法	2.1	5.6	有乳白色,稍混浊, 有强烈腥味
碱水解法	1.9	4.0	浅白色,稍混浊,有 腥味
溶剂浸提法	1.9	2.5	油脂澄清,透明,有 浅腥味

3.5 不同温度梯度下样品中 CLA 质量分数

不同的加工温度对食品中 CLA 质量分数有一定影响,如图2. 在从 20 ~ 110 °C, CLA 质量分数逐渐降低,但是损失量不超过原来的 20%,影响较小;在 110 ~ 120 °C, CLA 质量分数下降较快,损失较严重;在 130 °C 处理过后样品中 CLA 质量分数反而比 120 °C 处理过后样品 CLA 质量分数高. 刘仕军等^[8]在做加工温度及存放时间对富共轭亚油酸牛乳脂肪酸的影响实验中发现牛乳经过了 75 °C 和 120 °C 处理后,降低了乳脂中 c-9, t-11CLA, 而 t-10, c-12CLA 无变化,当处理温度上升至 135 °C 时,乳脂脂肪几乎全呈现降低的趋势,但乳脂中的 t-11, C18:1 在此温度下也同时向 c-9, t-11CLA 转变,从而使 135 °C 处理后 c-9, t-11CLA 维持原有量. 主要原因是在 130 摄氏度处理过后,原来样品中的 CLA 损失了,但是可能在此同时,会有其他的脂肪酸向 CLA 进行的转化,从而导致了在 130 °C 处理过后, CLA 质量分数比 120 °C 处理后样品 CLA 质量分数高的结果.

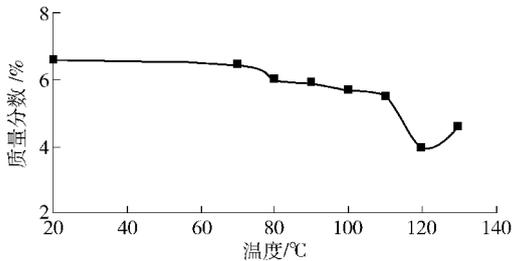


图2 温度对 CLA 质量分数的影响

Fig.2 Effects of temperature on content of CLA

4 结 论

通过对比正己烷、石油醚、环己烷、无水酒精对于油脂的提取效果,正己烷在油脂提取率相近的条件下,CLA 质量分数最高,表明正己烷作为溶剂提取效果最好. 通过正交试验优化提取条件,确定提取温度在 60 °C,提取时间 4 h, V(溶剂): m(油脂)为 8 的条件下提取效果较佳. 对比蒸煮法、碱水解法、溶剂浸提法在羊油提取上的应用,溶剂浸提油脂具有较好的理化指标及感官指标,符合食用动物油脂卫生标准的要求. 温度对共轭亚油酸具有一定影响,在 20 ~ 110 °C 内 CLA 质量分数变化不大;在 110 ~ 120 °C,温度影响显著 CLA 质量分数下降较快,损失较严重;在 130 °C 处理过后样品的 CLA 质量分数有增加,部分脂肪酸在 130 °C 下转化为共轭亚油酸.

参考文献:

- [1] 张金廷. 油脂深加工手册[M]. 北京:化学工业出版社,2003:7-8.
- [2] Kramer J G, Parodi P W, Robert G T, et al. Rume acid: a proposed common name for the major conjugated linoleic acid isomer food in nature products[J]. Lipids, 1998, 33(8): 835.
- [3] Taran V, Bhaggan K, Monster J. Process for producing isomer enriched conjugated linoleic acid compositions: US, 8155767 [P]. 2007-03-02.
- [4] 李春,刘丽波,张兰威. 共轭亚油酸生理功能及其应用[J]. 粮食与油脂,2004(7):15-17.
- [5] Bessa R J, Santos-Silva J, Ribeiro J M R, et al. Reticulo-rumen biohydrogenation and the enrichment of ruminant edible products with linoleic acid conjugated isomers[J]. Livestock Production Science, 2000, 63:201-211.
- [6] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1997:147.
- [7] 王芳. 淡水鱼鱼油的制备及微胶囊化研究[D]. 武汉:华中农业大学,2009:1-56.
- [8] 刘仕军,卜登攀,王加启. 加工温度及存放时间对富共轭亚油酸牛乳脂肪酸的影响[J]. 农业工程学报, 2007, 23(8):265-269.

(下转第82页)

- [24] Kroes R D, Lambe J. Assessment of intake from the diet 385.
[J]. Food and Chemical Toxicology, 2002(40): 327 -

Study on Natural Toxins Pollution Prevention and Control in Food Based on Risk Analysis

WU Hai-wen^{1,2}, WANG Mao-hua³, REN Jia-jia⁴, TANG Mao-zhi¹

(1. China Certification and Accreditation Institute, Beijing 100020, China;

2. School of Economics and Management, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

3. Certification and Accreditation Administration of the People's Republic of China, Beijing 100020, China;

4. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences Oil and Fat Equipments Research Institute, Beijing 100083, China)

Abstract: Study on toxin contamination in the food based on risk analysis has public health significance. These natural toxins cause a great threat to human health because of their carcinogenic, teratogenic, mutagenic characteristics. On the basis of the natural toxins and their hazards analysis of food, risk analysis methods was used to assess the hazards, in order to put forward suggestions for pollution prevention and control of natural toxins in food.

Key words: food; natural toxins; risk analysis

(责任编辑:李 宁)

(上接第 63 页)

Study on Extraction and Thermal Stability of Conjugated Linoleic Acid from Sheep Waist Fat

HOU Jian-jun, CHEN Cun-she*, ZHANG Tian-tian, REN Ya-lin, ZHOU Zheng

(School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The sheep waist was chosen as raw material for grease extraction in this paper. The effect of different solvents, and temperature on extraction of grease and conjugated linoleic acid (CLA) was studied. The results showed that hexane was the best solvent for extraction in comparison with petroleum ether, cyclohexane and ethyl alcohol. The optimum extraction conditions were determined by the orthogonal test as follows: temperature of 60 °C, time of 4 h, and $V(\text{liquid}):m(\text{solid}) = 8 \text{ L/kg}$. Under the optimal conditions, the extraction rate of grease was 88.72% and the content of CLA was 6.31 mg/g. The content of CLA in grease decreased with the increasing temperature while increased slightly at 130 °C.

Key words: sheep waist fat; extraction; conjugated linoleic acid; temperature

(责任编辑:李 宁)