

山茶油中4种功能性成分的测定

吕建云[#], 孙丰霞[#], 耿越^{*}

(山东师范大学生命科学学院, 山东省动物抗性生物学重点实验室, 济南 250014)

摘要: **目的** 为检测市售山茶油成品中的几种功能性成分含量并与其他成品油作对比。**方法** 采用比色法、气相色谱法分别对4种植物油中茶多酚、茶皂素、维生素E和角鲨烯的含量进行了分析。**结果** 橄榄油中的茶皂素和角鲨烯含量最高, 分别为12.26 mg/g和540.03 mg/100 g; 山茶油中的茶多酚含量最高, 为4.12 mg/100 g, 油茶籽油中维生素E最高, 为23.93 mg/100 g。**结论** 与其他三种食用油相比, 山茶油中茶多酚含量最高。**关键词:** 山茶油; 茶多酚; 茶皂素; 角鲨烯; 维生素E

Determination of four functional ingredients in camellia oil

LV Jian-Yun[#], SUN Feng-Xia[#], GENG Yue^{*}

(Provincial Key Lab. of Animal Resistant Biology, College of Life Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

ABSTRACT: Objective In order to detect the content of several functional components in the commercial camellia oil and for comparison with other oil products. **Methods** The colorimetry and gas chromatography were used to determine the content of polyphenols, tea saponin, vitamin E and squalene in four vegetable oils. **Results** The results showed that olive oil contained the highest tea saponin and squalene which were 12.26 mg/g and 540.03 mg/100 g respectively. Camellia oil and camellia seed oil contained the highest polyphenol and vitamin E which were 4.12 mg/100 g and 23.93 mg/100 g respectively. **Conclusion** Compared with other three edible oils, camellia oil had the highest content of polyphenol.

KEY WORDS: camellia oil; polyphenol; tea saponin; squalene; vitamin E

山茶油是从山茶科(Theaceae)油茶(*Kamellia oleifera* Abel)树种子中获得的, 又被称为油茶籽油、茶树油、茶油等, 是我国最古老的木本食用植物油之一, 其栽培历史有2300年以上。中国是世界上山茶科植物分布最广的国家, 是世界上最大的茶油生产基地^[1]。2011年国内油茶籽油总产量超过27万吨^[2]。油茶籽油因具有预防心脑血管疾病、抗氧化清除自由基等功效而具有“东方橄榄油”、“长寿油”的美称^[3-7]。

茶皂素是一种天然非离子型表面活性剂, 广泛应用于洗涤、毛纺、针织、医药、日用化工等领域^[8]。多酚类物质是油脂主要的天然抗氧化剂^[9]。角鲨烯和维生素E均可以抑制脂质过氧化, 增加机体免疫功能, 预防和治疗心血管疾病^[10-12]。本文分析了两种不同厂家的山茶籽油中茶多酚、茶皂素、角鲨烯和维生素E的含量, 同时选取了花生油和橄榄油作为对照, 以期对山茶油的进一步研究开发提供实验依据。

[#]吕建云、孙丰霞为共同第一作者

[#]LV Jian-Yun and SUN Feng-Xia are co-first authors.

^{*}通讯作者: 耿越, 教授, 主要研究方向为食品科学。E-mail: gengy@sdnu.edu.cn

^{*}Corresponding author: GENG Yue, Professor, Provincial Key Lab. of Animal Resistant Biology, College of Life Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China. E-mail: gengy@sdnu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

维生素 E 标准品(纯度 $\geq 96\%$), 角鲨烯标准品(纯度 $\geq 98\%$), 正二十六烷标准品(纯度 $\geq 99\%$), 福林酚(Sigma 公司); 香草醛(天津市大茂化学试剂厂); 没食子酸(中国医药集团上海化学试剂公司); 茶皂素标准品(纯度 $\geq 96\%$, 上海紫一试剂厂)。其他均为国产分析纯试剂。实验选取两种不同厂家的山茶油、油茶籽油为研究材料, 以国内主要食用油压榨一级花生油和进口特级初榨橄榄油为对照, 所有油品均购于当地正规超市。

1.2 仪器与设备

GC-2014 型气相色谱仪(日本岛津); TU-1810SPC 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); 旋转蒸发仪(EYELA); HH-S 数显恒温水浴锅(江苏省金坛市医疗仪器厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 茶多酚含量测定

1.3.1.1 没食子酸标样回归方程: 精确称取 0.0500 g 没食子酸标准品, 用蒸馏水定容于 100 mL 容量瓶中。分别准确吸取没食子酸标准溶液 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 于 10 mL 容量瓶中, 蒸馏水定容, 摇匀, 配成不同浓度的标准溶液。分别吸取 1 mL 于 50 mL 容量瓶内。先加 20 mL 蒸馏水, 再加 3 mL 福林酚试剂, 充分摇匀, 在 1~8 min 内加入 12 mL 10% Na_2CO_3 溶液, 加水定容, 混匀。30 °C 下避光放置反应 2 h, 以空白试剂为参比, 在 765 nm 下测定吸光度, 计算回归方程。

1.3.1.2 茶多酚测定: 准确称取 10.000 g 植物油样品置于 250 mL 三角瓶中, 加入 140 mL 甲醇后, 65 °C 冷凝回流提取 90 min, 提取完成后, 取出三角瓶冷却至室温, 用正己烷萃取, 直至无色或浅黄色, 用甲醇定容至 50 mL。按 1.3.1.1 的方法测定吸光度。根据样品的吸光度代入回归方程, 计算样品中茶多酚含量。

1.3.2 茶皂素含量的测定

1.3.2.1 茶皂素标样回归方程: 准确称取茶皂素标准品 0.9400 g, 加 80% 乙醇溶解并定容到 100 mL, 摇匀。分别准确吸取茶皂素标准溶液 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL 于 10 mL 容量瓶中, 蒸馏水定容, 摇匀, 配成不同浓度的标准溶液。分别取 0.5 mL 置于冰浴

的 10 mL 具塞试管中, 再分别加入 8% 的香草醛溶液 0.5 mL 和 77% 的硫酸 5 mL, 充分摇匀。于 60 °C 水浴加热, 显色 20 min 后于冰浴中冷却 10 min, 取出具塞试管, 升温至室温时, 以空白试剂为参比, 在 545 nm 处测定吸光度, 计算回归方程。

1.3.2.2 茶皂素测定: 准确称取 5.000 g 植物油样品置于 100 mL 烧瓶中, 加入 50 mL 70% 的乙醇溶液, 于 80 °C 回流提取 2 h, 提取液旋蒸浓缩至粘稠状, 加入 20 mL 水溶解, 再加入正丁醇溶液, 于分液漏斗中等体积萃取 3 次。合并正丁醇萃取液, 浓缩至干, 用 70% 的乙醇溶液定容至 100 mL, 摇匀备用。按 1.3.2.1 的方法测定吸光度。根据样品的吸光度代入回归方程, 计算样品中茶皂素含量。

1.3.3 角鲨烯、维生素 E 含量的测定

1.3.3.1 角鲨烯、维生素 E 标样回归方程: 分别配制 1.0 mg/mL 正二十六烷标准储备液和 0.8 mg/mL 的角鲨烯、维生素 E 标准储备液。准确吸取角鲨烯和维生素 E 标准储备液各 0.125、0.25、0.5、1、1.5、2、2.5 mL 置于 10 mL 容量瓶中, 分别加入 1 mL 内标标准储备液, 用正己烷定容, 按照下面的条件气相色谱分析, 根据样品浓度与样品和峰面积之比计算回归方程。

色谱柱: KB-5MS 毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm); 程序升温: 200 °C, 1 min $\rightarrow$ 5 °C/min $\rightarrow$ 280 °C, 10 min; 检测器: FID; 进样口温度: 300 °C; 载气: N_2 ; 载气流速: 3 mL/min; 进样方式: 分流进样, 分流比为 10:1; 进样量: 1 μL 。

1.3.3.2 角鲨烯和维生素 E 的测定: 准确称取各植物油样品 1.000 g, 分别加入 0.5 mL 正二十六烷标准储备液, 用正己烷定容至 5 mL, 摇匀备用。按 1.3.3.1 的方法 GC 分析, 计算各组分与内标物峰面积之比, 代入回归方程, 计算样品中角鲨烯和维生素 E 含量。

2 结果与分析

2.1 茶多酚和茶皂素测定结果

2.1.1 标准曲线、相关系数

分别测定茶多酚和茶皂素梯度溶液的吸光度, 计算标准曲线, 见表 1。其中 Y =吸光度, X =组分浓度($\mu\text{g/mL}$)

2.1.2 测定结果

将样品吸光值分别代入各自的回归方程, 计算样品茶多酚和茶皂素的含量, 见表 2。

表 1 茶多酚和茶皂素标准曲线、相关系数和线性范围
Table 1 The standard curve, correlation coefficients and linear range of polyphenols and tea saponin

组分	标准曲线	相关系数	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	测定波长 (nm)
茶多酚	$Y=0.007+1.006X$	0.999	0 ~ 250	765
茶皂素	$Y=0.001+0.009X$	0.998	0 ~ 450	545

表 2 4 种植物油中茶多酚和茶皂素测定结果($n=3$)
Table 2 Polyphenols and tea saponin contents in four vegetable oils ($n=3$)

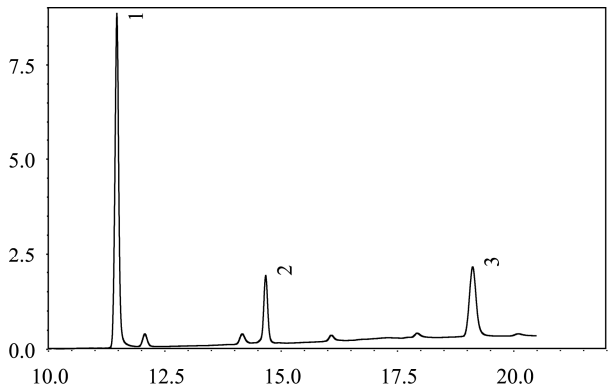
样品名称	茶多酚($\mu\text{g/g}$)	茶皂素(mg/g)
山茶油	41.21 ± 2.15	3.85 ± 0.40
油茶籽油	12.63 ± 0.54	3.70 ± 0.21
一级压榨花生油	24.30 ± 1.52	8.84 ± 0.90
特级初榨橄榄油	24.56 ± 0.87	12.26 ± 0.80

结果显示 4 种植物油中都含有茶多酚和茶皂素, 其中山茶油中茶多酚含量最多, 而特级初榨橄榄油中茶皂素的含量最多。4 种植物油中的茶多酚含量都比茶皂素含量低很多。

2.2 维生素 E 和角鲨烯的测定结果

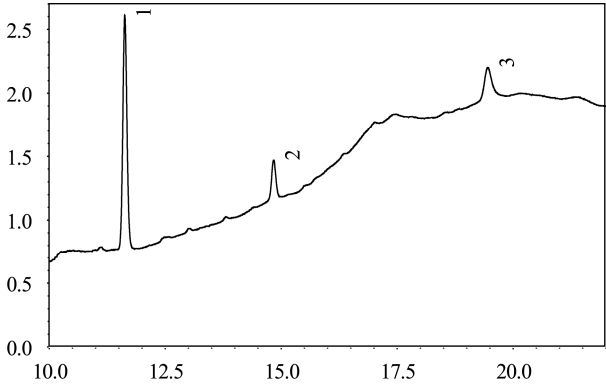
2.2.1 定性分析

取上述各种植物油样品溶液进样, 与混合标准样品图谱对照, 对 4 种植物油中角鲨烯和维生素 E 定性分析(图 1-5)。结果表明, 山茶油、花生油和橄榄油中均含有维生素 E, 而油茶籽油中未检测出角鲨烯。



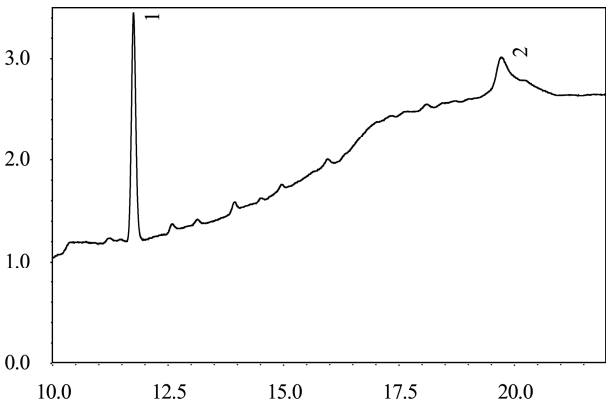
1 正二十六烷 2 角鲨烯 3 维生素 E
图 1 正二十六烷、角鲨烯、维生素 E 的混合标准样品气相图谱

Fig. 1 GC spectrum of hexacosane, squalene and vitamin E



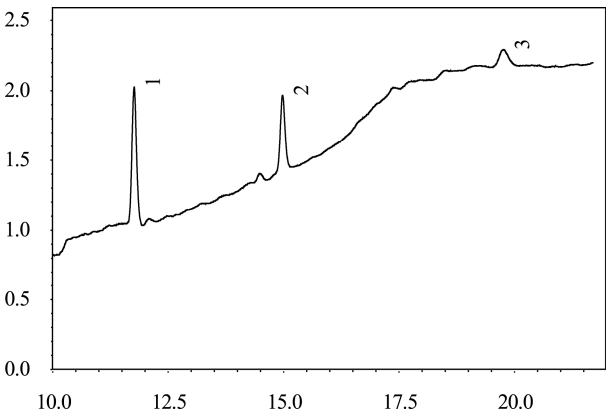
1 正二十六烷 2 角鲨烯 3 维生素 E

图 2 山茶油样品气相图谱
Fig. 2 GC spectrum of camellia oil



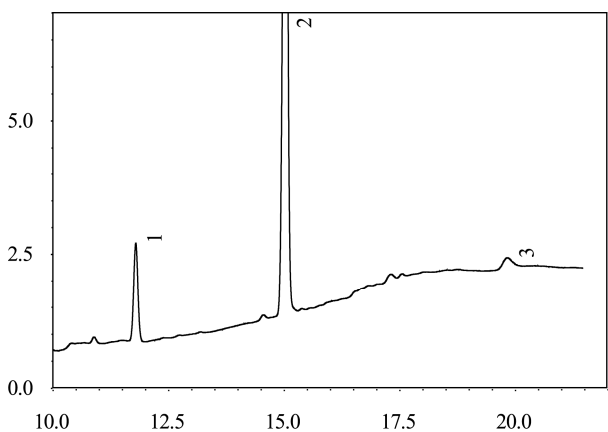
1 正二十六烷 2 维生素 E

图 3 油茶籽油样品气相图谱
Fig. 3 GC spectrum of camellia seed oil



1 正二十六烷 2 角鲨烯 3 维生素 E

图 4 花生油样品气相图谱
Fig. 4 GC spectrum of peanut oil



1 正二十六烷 2 角鲨烯 3 维生素 E

图 5 橄榄油样品气相图谱

Fig. 5 GC spectrum of olive oil

2.2.2 回归方程、相关系数

角鲨烯和维生素 E 标准系列溶液进行气相分析, 根据分析结果计算出回归方程, 其中 Y = 组分峰面积与内标峰面积之比, X = 组分浓度(mg/mL); 根据信噪比 $S/N=3$, 计算得各组分检测限, 结果见表 3。

2.2.3 4 种植物油维生素 E 和角鲨烯的测定结果

每种植物油测定结果分别带入上述公式计算角鲨烯和维生素 E 平均含量, 结果见表 4。

表 3 角鲨烯和维生素 E 回归方程、相关系数和检测限
Table 3 Regression equations, correlation coefficients and detection limits of squalene and vitamin E

组分	回归方程	相关系数	线性范围 (mg/mL)	检测限 (mg/mL)
角鲨烯	$Y=-0.0222+9.5301X$	0.9962	0.01 ~ 0.2	0.0024
维生素 E	$Y=-0.0576+7.0658X$	0.9954	0.01 ~ 0.2	0.0082

表 4 4 种植物油中维生素 E 和角鲨烯的测定结果($n=3$)
Table 4 The contents of vitamin E and squalene in four vegetable oils($n=3$)

样品名称	维生素 E(mg/100g)	角鲨烯(mg/100g)
山茶油	17.41±3.87	10.10±0.94
油茶籽油	23.93±4.37	未检出
一级压榨花生油	22.52±3.41	29.48±2.19
特级初榨橄榄油	17.49±3.83	540.03±0.26

从表 4 中可以看出, 4 种植物油中维生素 E 含量差距较小, 特级初榨橄榄油中角鲨烯含量最高。

3 讨论

谭新东等^[13]曾用对二甲氨基苯甲醛比色法测定和比较茶树体内各部分茶皂素含量; 钟冬莲等^[14]曾用气相色谱法检测了油茶籽油和花生油中的角鲨烯含量, 分别为 20.83 mg/100 g 和 4.56 mg/100 g; 汪运明等^[15]采用气相色谱-质谱(GC-MS)测定了兴宁和赣州两地产茶油毛油中的角鲨烯含量, 分别为 120.43 $\mu\text{g/mL}$ 和 97.05 $\mu\text{g/mL}$; 杨波涛等^[16]采用高效液相色谱对中国市场上 13 种植物油维生素 E 含量进行检测分析, 结果显示, 维生素 E 含量从高到低花生油为 42.12 mg/100 g、橄榄油为 22.03 mg/100 g、茶籽油为 12.78 mg/100 g。同时测定几种植物油中茶多酚、茶皂素、角鲨烯和维生素 E 的报道目前尚不多见。

本研究采用比色法和气相色谱法同时对山茶油、油茶籽油、压榨一级花生油和特级初榨橄榄油中 4 种功能性成分的含量进行测定。4 种植物油中茶多酚含量分别是 4.12 mg/100 g (山茶油), 1.26 mg/100 g (油茶籽油), 2.43 mg/100 g (花生油), 2.46 mg/100 g (橄榄油)。茶皂素含量分别是 3.85 mg/100 g (山茶油), 3.70 mg/100 g (油茶籽油), 8.84 mg/100 g (花生油), 12.26 mg/100 g (橄榄油)。角鲨烯含量分别是 10.10 mg/100 g (山茶油), 29.48 mg/100 g (花生油), 540.03 mg/100 g (橄榄油)。维生素 E 的含量分别是 17.41 mg/100 g (山茶油), 23.93 mg/100 g (油茶籽油), 22.52 mg/100 g (花生油), 17.49 mg/100 g (橄榄油)。总体而言, 4 种植物油均含茶皂素, 且相对于其他功能性成分, 含量最高。与其他油品相比, 山茶油中的茶多酚的含量比较突出。实验所用山茶油和油茶籽油均来自油茶籽, 但二者化学成分差异较大, 油茶籽油中未测出角鲨烯, 可能与山茶籽油产地或加工方式有关^[17-20]。总体比较, 山茶油中所测四个指标明显优于油茶籽油。这些研究结果对山茶油的进一步开发利用具有重要指导作用。

参考文献

[1] 姚小华, 王开良, 任华东, 等. 油茶资源与科学利用研究[M]. 北京: 科学出版社. 2012.
Yao XH, Wang KL, Ren DH, et al. The research on oil camellia resources and its scientific utilization [M]. Beijing: Science Press, 2012.
[2] 毛方华, 王鸿飞, 周明亮. 山茶油的功能特性[J]. 食品科技, 2010, 35(1): 181-185.

- Mao FH, Wang HF, Zhou ML. Functional properties of *Camellia oleifera* seed oil [J]. Food Sci Technol, 2010, 35(1): 181–185.
- [3] Guo LX, Xu XM, Yuan JP, *et al.* Characterization and authentication of significant Chinese edible oilseed oils by stable carbon isotope analysis [J]. J Am Oil Chem Soc, 2010, 87(8): 839–848.
- [4] Liu, LP; Qin, XL, Ning, ZX, *et al.* Enzymatic synthesis of an isopropyl ester by alcoholysis of camellia oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 2012, 89(7): 1277–1285.
- [5] Wang, Y, Cao X. Enzymatic synthesis of fatty acid ethyl esters by utilizing camellia oil soapstocks and diethyl carbonate [J]. Bioresource technol, 2011, 102(22): 10173–10179.
- [6] Miura D, Kida Y, Nojima H. Camellia oil and its distillate fractions effectively inhibit the spontaneous metastasis of mouse melanoma BL6 cells [J]. FEBS letters, 2007, 581(13): 2541–2548.
- [7] 沈建福, 陈忠海, 肖仁显, 等. 不同加工方式对浙江红花油茶茶油品质的影响[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(6): 56–60.
- Shen JF, Chen ZH, Xiao RX, *et al.* Effects of different processing methods on the quality of oil-tea of *Camellia chek-langleosa* Hu [J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2012, 27(6): 56–60
- [8] 罗晓岚, 朱文鑫. 油茶籽油加工和油茶资源综合利用[J]. 中国油脂, 2010(09): 13–17.
- Luo XL, Zhu WX. Processing technology of oil-tea camellia seed oil and comprehensive utilization of camellia *oleifera* resources [J] China Oils Fats, 2010, 35(9): 121–123.
- [9] 程水明, 周国玉. 花生壳天然抗氧化成分的提取研究[J]. 河南农业大学学报, 1997, 31(2): 162–165.
- Cheng SM, Zhou GY. Study on extraction of natural antioxidative components from peanut hulls [J]. J Henan Agric Univ, 1997, 31(2): 162–165.
- [10] 李俊, 张爱玉, 齐永杰, 等. 茶树油粕中茶皂素研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(1): 276–279.
- Li J, Zhang AY, Qi YJ, *et al.* Research progress in tea saponin from oil residue of *Camellia semiserrata* [J]. Food Sci, 2012, 33(1): 276–279.
- [11] Chen JS, Wang WD, Chen PZ. Diet, life-style and mortality in China. A study of the characteristics of 65 Chinese counties [M]. Oxford: Oxford University Press, 1990.
- [12] 周茂君, 向仕学, 殷德桂, 等. 保健食品中角鲨烯的气相色谱分析[J]. 预防医学情报杂志, 2003, 19(2): 186–187.
- Zhou MJ, Xiang XS, Yin DG, *et al.* Analysis of squalene in health food by gas chromatography [J]. J Prev Med Inform, 2003, 19(2): 186–187.
- [13] 谭新东, 肖纯. 茶树各部分茶皂素含量的测定和比较分析[J]. 茶叶, 2000, 26(3): 136–138.
- Tan XD, Xiao C. Assay and comparison of tea saponin in various parts of tea plant [J]. J Tea, 2000, 26(3): 136–138.
- [14] 钟冬莲, 汤富彬, 沈丹玉, 等. 油茶籽油中角鲨烯含量的气相色谱法测定[J]. 分析试验室, 2011, 30(11): 104–106.
- Zhong DL, Tang FB, Shen DY, *et al.* Determination of squalene in camellia seed oil by gas chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2011, 30(11): 104–106.
- [15] 汪运明, 陈华勇, 杨继国, 等. 气相色谱质谱联用测定茶油中角鲨烯含量[J]. 食品工业科技, 2011, 06(32): 404–406.
- Wang YM, Chen HY, Yang JG, *et al.* Determination of squalene in camellia oil by GC - MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, 06(32): 404–406.
- [16] 杨波涛, 陈凤香, 莫文莲, 等. 我国食用植物油维生素 E 含量研究[J]. 粮油加工, 2009, 9: 52–54.
- Yang BT, Chen FX, Mo WL, *et al.* Research on the vitamin E content of edible vegetable oil in China [J]. Cereals Oils Proces, 2009, 9: 52–54.
- [17] 孟维, 李湘洲, 吴志平, 等. 茶籽油提取工艺的实验研究[J]. 食品科技, 2010, 35(4): 153–155.
- Meng W, Li XZ, Wu ZP, *et al.* Experimental study on extraction of camellia seed oil [J]. Food Sci Technol, 2010, 35(4): 153–155.
- [18] 刘增革, 相海, 胡淑珍, 等. 油茶籽干燥工艺与设备研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(2): 74–77.
- Liu ZG, Xiang H, Hu SZ, *et al.* Drying technology and equipment of oil-tea camellia seeds [J]. China Oils Fats, 2014, 39(2): 74–77.
- [19] 周晴芬, 徐洲, 魏岚, 等. 4 种油茶籽油中多酚类物质的抗氧化活性比较研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(1): 35–38.
- Zhou QF, Xu Z, Wei L, *et al.* Comparison of antioxidant activities of polyphenols in four kinds of oil-tea camellia seed oils [J]. China Oils Fats, 2014, 39(1): 35–38.
- [20] 原姣姣, 王成章, 陈虹霞, 等. 不同品种油茶籽的含油率和脂肪酸组成分析研究[J]. 中国油脂, 2012, 37(1): 75–78.
- Yuan JJ, Wang CZ, Chen HX, *et al.* Oil content and fatty acid composition analysis of different varieties of *Camellia oleifera* seeds [J]. China Oils Fats, 2012, 37(1): 75–78.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



吕建云, 硕士研究生, 主要研究方向为食品功能因子。

E-mail: lvjianyun2012@163.com



孙丰霞, 硕士研究生, 主要研究方向
为食品功能因子。
E-mail: snowing119@163.com



耿越, 教授, 主要研究方向为食品营
养学。
E-mail: gengy@sdnu.edu.cn

“食品风味”专题征稿

人的生活离不开食品, 而食品风味是食品最重要的指标之一, 研究食品风味自然也成为了一门非常重要的学问。食品风味是一种食品区别于另一种食品的质量特征, 它是由食品中某些化合物体现出来的。通过对食品风味研究, 我们可以了解不同化合物对风味的贡献, 从而在探究食品风味本质及仿制风味食品制剂方面有重要的作用。

鉴于此, 《食品安全质量检测学报》特别策划了“食品风味”专题, 由北京工商大学宋焕禄教授担任专题主编, 围绕食品风味物质的分析与鉴定、化学特性与风味强度、风味物质的形成、典型食品风味、调节食品风味的产品、调制风味的原理、食品的异味、食品风味质量控制等或您认为本领域有意义的问题进行论述, 计划在 2014 年 9 月份出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊编辑部及宋教授特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2014 年 8 月 15 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部