

文章编号:1673-1689(2011)06-0838-05

利用色谱技术测定油茶籽油脂肪酸组成及维生素 E 质量浓度

邢朝宏^{1,2}, 李进伟^{1,2}, 王兴国^{1,2}, 金青哲^{1,2}

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 食品科学技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用气相色谱法测定油茶籽油中脂肪酸组成, 高效液相色谱法测定其维生素 E 含量。结果表明: 初级压榨和精炼油茶籽油主要由 4 种脂肪酸组成, 分别为棕榈酸(质量分数为 7.68% 和 8.92%)、硬脂酸(质量分数为 1.66% 和 1.78%)、油酸(质量分数为 82.90% 和 81.09%)、亚油酸(质量分数为 7.17% 和 7.22%); 高效液相色谱法测定 VE 线性范围 0.5~2.5 μg ($R^2=0.9993$), 平均回收率为 98.05%, RSD 为 0.75% ($n=5$), 初级压榨和精炼油茶籽油中维生素 E 含量分别为 356.31 mg/kg 和 107.07 mg/kg。建立的色谱方法具有快速简便准确度高的特点。

关键词: 气相色谱法; 高效液相色谱法; 油茶籽油; 脂肪酸组成; VE

中图分类号: O 657.7

文献标识码: A

Determination of Fatty Acid Composition and Vitamin E Content of Camellia Oleifera Oil by Chromatographic Technique

XING Chao-hong^{1,2}, LI Jin-wei^{1,2}, WANG Xing-guo^{1,2}, JIN Qin-zhe^{1,2}

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this manuscript, fatty acid composition and Vitamin E content of Camellia oleifera oil were analyzed by Gas Chromatograph and HPLC respectively. The results show that: the primary crushing oil and refining oil are both contain 4 kinds of fatty acids mainly, which are palmitic acid (7.68% and 8.92%), stearic acid (1.66% and 1.78%), oleic acid (82.90% and 81.09%), linoleic acid (7.17% and 7.22%); the linear range of VE was 0.5~2.5 μg ($R^2=0.9993$), and the mean recovery was 98.05%, RSD=0.75% ($n=5$). The VE content of primary crushing oil was 207mg/kg, which declined to 107.07mg/kg in refining oil. The chromatographic methods established in this text are fast, convenient and reliable.

Key words: gas chromatography, HPLC, camellia oleifera oil, fatty acid composition, VE

油茶 (Camellia oleifera Abel) 系山茶科山

茶属植物, 是一种常青、长寿、果实含油率高的中国

收稿日期: 2010-10-11

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2009BADB1B09)。

作者简介: 金青哲 (1962—), 男, 浙江金华人, 教授, 博士研究生导师, 主要从事油脂深加工研究与开发工作, E-mail: jqzwuxi@163.com

特有的木本油料植物,也是与油棕、橄榄、椰子齐名的“世界四大木本植物油料”之一^[1-2]。从油茶籽中提出的油脂称为油茶籽油,油茶籽油营养丰富,富含油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸,其脂肪酸组成与有“油中皇后”之称的橄榄油十分相似^[3]。此外,油茶籽油中还含有丰富的维生素 E、 β -胡萝卜素、磷脂等,生理活性物质如甾醇、角鲨烯等^[4]。

维生素 E 与人类的身体健康密切相关。它具有促进全身细胞的新陈代谢,增加肌肉细胞的营养、防止动脉硬化、心肺梗塞,改善血液循环,预防关节炎等功用^[5],因而引起人们极大地兴趣和重视。维生素 E 主要分布在植物油中^[6]。维生素 E 测定方法主要有分光光度法、荧光法、高效液相色谱法和气相色谱法^[5]。而分光光度法和荧光法只能测出维生素 E 总量。应用高效液相色谱法测定 VE,一般采用反相色谱,但由于油脂在甲醇中溶解度不够理想因而受到限制,本文采用正相色谱测定维生素 E 含量。结果表明建立的色谱技术可以快速准确测定油茶籽油中维生素 E 含量。

1 仪器材料与方法

1.1 仪器

GC-14B 气相色谱仪:日本 Shimadzu 公司产品;浙江智达 N2000 色谱工作站;Waters1525 高效液相色谱仪:美国 Waters 公司产品;Waters2996 二极管阵列检测器:美国 Waters 公司产品;Empower 色谱工作站;超声脱气器;离心机。

1.2 试剂材料

实验原料油茶籽油由浙江天台山茶油有限公司提供,分别为初级压榨和精炼油茶籽油。 α 、 β 、 γ 、 δ -VE 混和标样,购自 Sigma 公司;正己烷、异丙醇均为色谱纯,氢氧化钠、甲醇、无水硫酸钠均为分析纯,冰乙酸、三氯化硼、乙醚均为化学纯。

1.3 试验方法

1.3.1 油茶籽油理化性质检测 酸价测定参考 GB/T5530-2005^[7],过氧化值测定参考 GB/T5538-2005^[8],碘价测定参考 GB/T5532-2008^[9],色泽测定参考 GB/T22460-2008^[10]。

1.3.2 脂肪酸组成测定

1) 脂肪酸甲酯的制备 取 2~3 滴油茶籽油加入 10 mL 容量瓶中,加入 2 mL 0.5 mol/L NaOH-CH₃OH 溶液,在 65 °C 皂化 30 min,升温至 70 °C,加入 2 mL BF₃-CH₃OH(1:3, V:V) 溶液,加热甲酯化 3 min,冷却至室温,加入 2 mL 正己烷,摇匀,静置分层,取上层有机相 1 mL 加入少量无水硫酸钠干燥备用。

2) 色谱分析 PEG-20000 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μ m),采用程序升温:初温 100 °C,保持 3 min,以每分钟 20~180 °C 并保持 4 min,再以每分钟 12~235 °C 保持 15 min。载气 N₂(99.999%),燃烧气 H₂(99.999%)和空气;进样口温度 250 °C,检测器 250 °C, H₂ 压力 60 kPa,空气压力 50 kPa,柱前压 220 kPa;进样量 1.0 μ L,分流比 1:50。利用峰面积归一法确定各种脂肪酸含量。

1.3.3 VE 质量浓度测定

1) 标准溶液的配制 准确称取 0.2561g VE 混标,用正己烷定容至 25 mL 容量瓶,质量浓度为 10.24 mg/mL;

2) 系列标准溶液的配制 分别取 VE 标准溶液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 置于 10 mL 容量瓶中,并用正己烷定容至刻度;

3) 样品溶液的配制 准确称取 1.0 g 样品于 10 mL 容量品中,加入 5 mL 正己烷在超声条件下溶解充分,再用正己烷定容至刻度,取 1.5 mL 样品溶液至 2 mL 离心管,在 10 000 r/min 下离心 10 min,制好备用;

4) 色谱分析 色谱柱:Lichrospher SI 硅胶柱(25 cm×4.6 mm, 5 μ m);流动相:正己烷-异丙醇(98.5:1.5, V:V);体积流量为 1 mL/min;进样量:20 μ L;检测波长:295 nm;柱温:30 °C;

2 结果与讨论

2.1 油茶籽油理化性质测定结果

分别测定初级压榨和精炼油茶籽油的酸值、过氧化值、碘价、色泽,结果见表 1。

表 1 油茶籽油理化性质检测结果

Tab. 1 Physicochemical properties determination results of Camellia oleifera oil

茶油	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (mmol/kg)	碘价/ (g/100 g)	色泽(罗维朋比 色槽 25.4 mm)
国家一级油茶籽油	≤1.00	≤6.00	—	黄 35, 红 2
初级压榨油茶籽油	1.30	4.87	86	黄 35, 红 3
精炼油茶籽油	0.62	2.99	82	黄 35, 红 1

油茶籽油在储藏过程中,由于抗氧化物质的损失,自动氧化或光氧化等氧化方式的加剧,引起油脂酸败,酸值、过氧化值会恶性循环升高。由表 1 可以看出,实验用油茶籽油除初级压榨油酸价稍高于国家一级油茶籽油品质标准,其它指标均正常,说明油茶籽油品质很好,未发生氧化酸败。

2.2 脂肪酸组成测定

通过对初级压榨和精炼油茶籽油气相色谱测定,结果表明,油茶籽油主要含有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸,还含有少量亚麻酸和其它 20 碳以上长链脂肪酸(表 2、3)。

表 2 初级压榨油茶籽油脂肪酸组成

Tab.2 Fatty acid composition of the primary crushing *Camellia oleifera* oil

峰号	保留时间	脂肪酸	质量分数/%
1	12.217	棕榈酸	7.677 9
2	14.785	硬脂酸	1.661 1
3	15.118	油酸	82.895 9
4	15.470	亚油酸	7.172 1
5	16.113	亚麻酸	0.221 2
6	17.228	其它	0.371 7

表 3 精炼油茶籽油脂肪酸组成

Tab.3 Fatty acid composition of the refining *Camellia oleifera* oil

峰号	保留时间	脂肪酸	质量分数/%
1	12.233	棕榈酸	8.923 2
2	14.767	硬脂酸	1.775 5
3	15.100	油酸	81.091 9
4	15.477	亚油酸	7.215 6
5	16.203	亚麻酸	0.531 2
6	17.283	其它	0.462 6

由表 2、表 3 可知,油茶籽油中单不饱和脂肪酸油酸质量分数达到 81.09%~82.90%,是目前已知植物油中油酸含量最高的,油酸是高血脂症患者降低血脂水平和预防心血管疾病的推荐脂肪酸之一。油茶籽油中也含有较多的亚油酸(LA),LA 属于多不饱和脂肪酸,是人和哺乳动物生长所必需的,而体内不能合成,必须从食物中摄取,因此是一种必需脂肪酸^[4]。油茶籽油除了还含有少量亚麻酸外,其它就是饱和脂肪酸,即棕榈酸和硬脂酸。从表 2、3 可以看出,精炼后的油茶籽油饱和脂肪酸含量比初级压榨的要高,可能原因是精炼过程中不饱和游离脂肪酸被部分除去,造成饱和脂肪酸含量相应增高。

油茶籽油中不饱和脂肪酸含量非常高,达到

89.84%~90.29%,其中油酸含量远远高于大豆油、菜籽油、棉籽油、花生油等常见油品^[11](见表 4)。

表 4 常见食用油与油茶籽油脂肪酸组成比较

Tab.4 Comparison of *Camellia oleifera* oil with edible oil of other origin

油品	单不饱和脂肪酸/%	多不饱和脂肪酸/%	饱和脂肪酸/%
橄榄油	77	9	14
菜籽油	48	34	18
花生油	13	78	9
大豆油	25	62	13
葵花籽油	24	61	15
猪油	47	12	41
油茶籽油	81—83	7	10—12

2.2 VE 质量浓度测定

2.2.1 标准曲线绘制 根据 1.3.3 所述方法进行色谱测定,以维生素 E 的峰面积对相应的浓度。结果如图 1 所示。

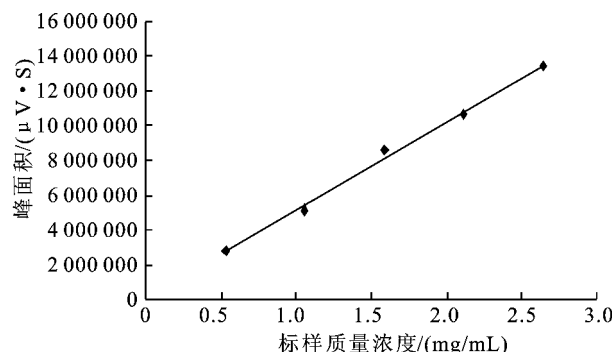
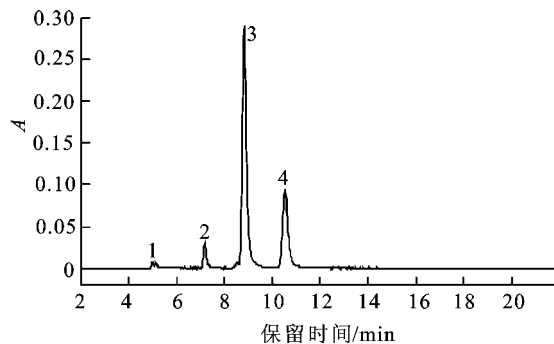


图 1 VE 标准曲线

Fig.1 Standard curve of VE

维生素 E 在 0.5~2.5 μg 范围内呈良好线性关系,得到峰面积(y)与质量浓度(x, mg/mL)的回归方程为: $y=5.01 \times 10^6 x + 54\ 684$, $R^2=0.999\ 3$,相关性好,以此计算样品中维生素 E 质量浓度。

图 2 是 VE 混合标样高效液相色谱图。



1. α -生育酚 2. β -生育酚 3. γ -生育酚 4. δ -生育酚

图 2 维生素 E 标样高效液相色谱图(浓度:1.056 4 mg/mL)

Fig.2 The HPLC chromatogram of VE standard sample

从图 2 可以看出,色谱图基线平稳,噪音低,色谱峰峰型好,分离度高,出峰时间在 10 min 以内,分析时间短。因此,该方法测定样品中 VE 含量快速简便。

2.2.2 精密度试验 精确吸取维生素 E 标准液(质量浓度 1 mg/mL),重复进样 5 次,标准液峰面积的 RSD 为 0.60%;

2.2.3 样品分析及加样回收率试验 分别取初级

压榨和精炼油茶籽油各 10 份,其中有 5 份样品中加入一定量 VE 标准液,根据 1.3.3 所述方法进行分析。每种油品根据其中 5 份未加标准液的平行实验结果计算 VE 平均含量及相对标准偏差 RSD_1 ; 根据另外 5 个平行实验结果的加入量和平均回收量计算平均回收率及相对标准偏差 RSD_2 ,结果见表 5。

表 5 样品中维生素 E 及回收率测定结果($n=5$)

Tab. 5 Content and recovery rate of VE

样品	平均质量分数/ (mg/kg)	加入质量分数/ (mg/kg)	平均回收质量分数/ (mg/kg)	平均回收率/ %	RSD_1 %	RSD_2 / %
压榨油	356.31	405.64	750.52	98.5	2.8	0.64
精炼油	107.07	405.64	500.40	97.6	3.2	0.86

由图 3、4 及表 5 可以看出,初级压榨油茶籽油 VE 质量浓度为 356.31 mg/kg,精炼后 VE 质量浓度下降了将近 70%,测定结果表明,油茶籽油中 VE 以 α -生育酚形式存在,其他形式未检出。

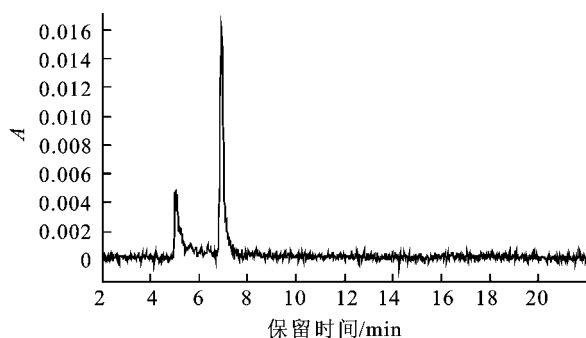


图 3 精炼油茶籽油维生素 E 高效液相色谱图(1. α -生育酚)

Fig. 3 VE HPLC chromatogram of refining *Camellia oleifera* oil (1. α -tocopherol)

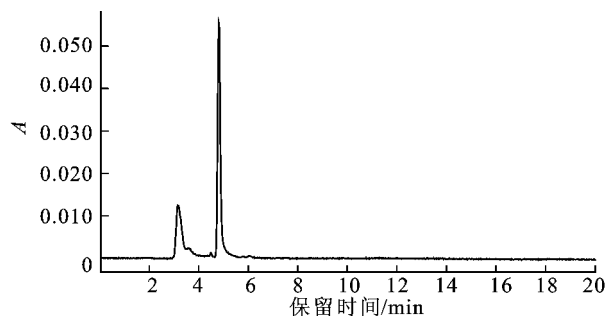


图 4 初级压榨油茶籽油维生素 E 高效液相色谱图(1. α -生育酚)

Fig. 4 VE HPLC chromatogram of primary crushing *Camellia oleifera* oil (α -tocopherol)

3 结 语

实验结果表明,油茶籽油中脂肪酸组成特别,

不饱和脂肪酸含量高达 90%,尤其含油酸 81%~82%,是最典型的单不饱和油脂,营养学界把油酸成为“安全脂肪酸”,油酸含量的多少是评价食用油品质的重要指标^[13],因此油茶籽油具有相当高的营养价值,是一种非常好的食用油。

通过正相色谱使用正己烷做溶剂测定样品中维生素 E 质量浓度结果可靠,回收率高,重复性好。

参考文献(References):

- [1] 钟旭美,张百利,朱杰.我国油茶籽的综合利用[J].粮油食品科技 2007,15(2):34-36.
Zhong Xu-mei, Zhang bai-li, Zhu Jie. The comprehensive utilization of camellia oleifera seed [J]. Science and technology of cereals, oils and foods, 2007, 15(2):34-36. (in Chinese)
- [2] Olfa Baccouri, Mokhtar Guerfel, Bechir Baccouri, et al. Chemical composition and oxidative stability of Tunisian monovarietal virgin olive oils with regard of fruit ripening[J]. Food Chemistry, 2008, 109, 743-754.
- [3] 彭阳生.油茶栽培及茶籽油制取[M].北京:金盾出版社,2006.1-2.
- [4] 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.
BO Yun-ai, SONG Da-hai, ZHANG Fu-qiang, et al. The comparison of nutritional value between *Camellia oleifera* oil and olive oil [J]. Journal of china oils and fats, 2008, 33(3): 39-41. (in Chinese)

- [5] 李东,顾鹏,蒋淑梅. 高效液相色谱法测定食品中维生素 E 的研究进展[J]. 食品科学, 2000, 21(6): 57—59.
Li Dong, Gu Peng, Jiang Shu-mei, et al. Advances in Ve determination of foods research by HPLC method[J]. **Food science**, 2000, 21(6): 57—59. (in Chinese)
- [6] 王杰,张宁,王淑静,等. 高压液相色谱法测定宁夏 11 种食用植物油中的维生素 E[J]. 宁夏医药学报, 2000, 22(1): 11—12.
Wang Jie, Zhang Ning, Wang Shu-jing, et al. Analyzing Vitamin E content of 11 plant oils from ningxia market by HPLC [J]. **Journal of Ningxia medical college**, 2000, 22(1): 11—12. (in Chinese)
- [7] GB/T5530-2005. 动植物油脂酸值和酸度测定[S/OL]2005-11-11[2006-12-01]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/3/8162.html>.
- [8] GB/T5538-2005. 油脂过氧化值测定[S/OL]2005-11-11[2006-12-01]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/3/8162.html>.
- [9] GB/T5532-2008. 动植物油脂碘价的测定[S/OL]2008-11-11[2009-12-01]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/3/17084.html>.
- [10] GB/T 22460-2008. 动植物油脂罗维朋色泽的测定[S/OL]2008-11-11[2009-12-01]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/3/17079.html>.
- [11] Jinlin Ma, Hang Ye, Yukui Rui. Fatty acid composition of camellia oleifera oil[J]. **Journal of Consumer Protection and Food Safety**, 2010, 76: 112—116.
- [12] 毛多彬,贾春晓,孙晓丽,等. 几种功能性植物油中角鲨烯和维生素 E 分析[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(2): 79—82.
Mao Duo-bin, Jia Chun-xiao, Sun Xiao-li, et al. Analysis of squalene and Vitamin E in functional vegetable oils[J]. **Journal of the Chinese cereals and oils association**, 2007, 22(2): 79—82. (in Chinese)
- [13] 吴小娟,李红冰,唐玲,等. 山茶和油茶种子中脂肪酸的分析[J]. 大连大学学报, 2006, 27(4): 56—58.
Wu Xiao-juan, Li Hong-bing, Tang Ling, et al. Analyse of fatty acids composition in the seeds of C. japonica L. and C. oleifera Abel [J]. **Journal of Dalian University**, 2006, 27(4): 56—58. (in Chinese)