# 冷榨茶叶籽油甘三酯的组成分析

韦利革[1]，李桂华[1]，谢明[2]
（1.河南工业大学粮油食品学院，河南郑州 450001）（2.浙江泰谷农业科技有限公司，浙江杭州 310000）

**摘要：**本文采用气相色谱法测定了茶叶籽油的脂肪酸组成，得出茶叶籽油中不饱和脂肪酸含量在80%以上，主要是以油酸的形式存在，含量为59.84%；采用胰脂酶水解法测定茶叶籽油的Sn-2位脂肪酸分布，并根据1,3-随机-2-随机分布学说计算出茶叶籽油甘三酯组成，得出主要甘三酯是OOO、OOL、POO、PLO、LLO等，其中三不饱和脂肪酸甘油酯含量在53.5%以上，而三饱和脂肪酸甘油酯含量仅为0.05%左右；由高效液相色谱测定得出茶叶籽油中的维生素E含量为0.18 mg/g；Rancimat仪测定茶叶籽油氧化稳定时间在110 ℃时为6.02 h。茶叶籽油具有很好的食用营养价值和储藏稳定性。

**关键字：**茶叶籽油；脂肪酸组成；甘三酯结构；维生素E；氧化稳定时间
**文章篇号：**1673-9078(2013)4-911-915

# Analysis of Triglycerides of Cold Precessed Tea Seed Oil

**WEI Li-ge[1], LI Gui-hua[1], XIE Ming[2]**
(1.Department of Agriculture and Food, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)
(2.Zhejiang TAIGOL Agricultural Development Co., Ltd, Zhejiang 310000, China)

**Abstract:** The fatty acid composition of tea seed oil was detected by using Gas Chromatography. It was found that tea seed oil contained unsaturated fatty acid up to 80%, the major of which were oleic acid and linoleic acid. By the method of pancreas lipase hydrolysis, the Sn-2 position fatty acid was analyzed and the triglycerides composition of tea seed oil were calculated according to 1,3-random-2-random distribution doctrine. The key triglycerides were found as OOO, OOL, POO, PLO, LLO and PPO. Among them, the content of three saturated fatty acid esters was 53.5%, and the content of three saturated fatty acid ester content was only 0.05%. Through HPLC and Rancimat determination, vitamin E content of the tea seed oil was found as 0.18 mg/g and the duration of the oxidation stability at 110 ℃ was 6.02 h.

**Key words:** tea seed oil; fatty acid composition; triglycerides structure; vitamin E; oxidation stability time

茶叶之所以能成为一种很受欢迎的饮料得益于它有丰富的化学组成[1]。茶叶籽纯仁率在60~70%，籽仁含油率18~30%，另含有10~14%的茶皂素、丰富的淀粉、蛋白质及可溶性糖类[2]。茶叶籽油属木本油脂，常温下为液体，具有茶叶籽油特定的气味，不饱和脂肪酸的含量高达80%以上,与橄榄油有非常相似的理化特征[3]，最开始掺入橄榄油中使用，是一种高级食用油，营养丰富，具有良好的营养保健功能[4]。茶叶籽油具有抗肥胖的作用[5]：亚油酸能促使人体中饱和脂肪酸及其衍生物的降解；茶叶籽油中含有一种叫皂素的活跃物质能降低小鼠体内的胆固醇、甘三酯和脂蛋白密度[6]，起到预防动脉硬化的作用；茶叶籽油中还含丰富的维生素E等对皮肤抗衰老作用的成分[7]；茶叶籽油是珍贵的食用植物油脂。

本试验采用低温压榨法从西双版纳茶叶籽制取茶叶籽油，分析其理化特性以及脂肪酸组成成分，并进一步探讨了该茶叶籽油的Sn-2位脂肪酸及甘三酯的组成；并用高效液相色谱和Rancimat仪测定了茶叶籽油的维生素E含量及氧化酸败时间。通过茶叶籽油的品质和甘三酯组成、营养功能及氧化稳定特性的分析，为茶叶籽油的开发利用提供理论依据。

收稿日期：2012-11-30

作者简介：韦利革，女，硕士研究生，研究方向粮食、油脂与植物蛋白工程
通讯作者：李桂华，男，教授，研究方向为油脂化学；谢明

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 原料

茶叶籽：云南西双版纳提供；茶叶籽油：自制（低温压榨）。

#### 1.1.2 试剂

95%乙醇、氢氧化钾、乙醚、盐酸、丙酮、无水碳酸钠、氢氧化钠、浓硫酸、重铬酸钾、邻苯二甲酸氢钾、冰乙酸、硫代硫酸钠、碘化钾、磷酸二氢钾、三氯甲烷、磷酸氢二钠、三氯化碘、甲醇钠、甲基红、溴甲酚绿、硫酸亚铁、三羟甲基氨基甲烷、胰脂酶、酚酞、氧化钙、氯化钠等试剂为分析纯；正己烷（色谱纯）、中性氧化铝（色谱纯）等。

1.1.3 主要仪器

WSL-1 罗维朋比色仪，北京化学仪器厂；GC2010 高效气相色谱仪，日本岛津公司；LC-10 高效液相色谱仪，日本岛津公司；CSCL-3 型智能恒温磁力搅拌器，上海豫康科教仪器设备有限公司；BS210-S 电子天平，北京赛多利斯仪器系统有限公司。

1.2 冷榨茶叶籽油的制备方法

1.2.1 工艺流程为

茶叶籽→剥壳→壳仁分离→干燥→压榨→毛油→沉淀→过滤→成品油[28~9]

1.2.2 低温压榨法制油方法

首先将原料茶叶籽果进行分拣，以剔除霉变、瘪壳茶叶籽果。然后进行剥壳，将仁壳进行分离。对筛选、清理后的茶叶籽仁进行干燥处理，使水分调节至3~5%。干燥后的籽仁冷却至环境温度后，不经轧坯，在入榨温度为20~45 ℃的条件下进行低温压榨，得到低温压榨毛油和低温压榨饼。低温压榨毛油经沉淀、过滤就得到低温压榨茶叶籽油。

1.3 冷榨茶叶籽油的理化指标测定方法

茶叶籽油的水分及可挥发物、折光指数（n20）、色度、酸价、碘值、皂化值、过氧化值均按国标进行测定。

1.4 冷榨茶叶籽油脂肪酸组成分析

1.4.1 气相色谱条件

检测器：FID；毛细管柱：BPX-70；色谱柱：120 m×0.25 mm，0.25 μm；柱温：180 ℃，进样口温度：210 ℃，检测器温度：230 ℃；检测器压力：307.0 kPa；$H_2$流量：47 mL/min；空气流量：399.8 mL/min；柱流量：1 mL/min；总流量：24.0 mL/min；分流比：1:40；进样量：0.8 μL[10]。

1.4.2 气相色谱分析的方法

采用简易甲酯化。步骤为：取油样0.3 g加1 mL正己烷（色谱纯）和1 mL甲醇钠，震荡5 min，加2 mL正己烷和适量无水硫酸钠，静置一小时后进样。

定性：根据各脂肪酸标样的保留时间定性。

定量：根据峰面积归一化法定量。

1.5 冷榨茶叶籽油的Sn-2位脂肪酸分布

取精制压榨的西双版纳茶叶籽油5 g溶于25 mL正己烷中，倒入具氧化铝的色谱柱中洗脱分离，得到中性油。称0.1 g中性油于10 mL离心管中，加入20 mg胰脂酶、2 mL缓冲溶液、0.5 mL胆酸钠溶液、0.2 mL $CaCl_2$溶液摇匀后，再加入1 mL乙醚和盐酸溶液离心分离，取离心管的上清液，经薄层层析显色确定甘一酯，对甘一酯进行甲酯化后经气相色谱分析Sn-2位脂肪酸组成。气相色谱条件及方法见1.4.1和1.4.2

1.6 冷榨茶叶籽油的甘三酯构成及含量

按照GB/T 24894-2010/ISO 6800:1977的方法分析茶叶籽油的Sn-2位脂肪酸组成分析，根据1,3-随机-2-随机分布学说计算甘三酯的构成及含量。计算公式：

% Sn-XYZ=[(X酸在Sn-1，3位的摩尔分数)(Y酸在Sn-2位的摩尔分数)(Z酸在Sn-1，3位的摩尔分数)]×$10^{-4}$

1.7 冷榨茶叶籽油中维生素 E 含量的分析色谱柱

1.7.1 高效液相分析维生素E的条件

安捷伦SIO柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）；流动相：正己烷-异丙醚（90:10，*V/V*）；流速：1.5 mL/min；柱温：40 ℃；进样量：5 μL；荧光检测器：激发波长298 nm，发射波长325 nm。

1.7.2 高效液相分析维生素E定性、定量的方法

样品处理：准确称取0.1 g油样置于10 mL容量瓶中，并用正己烷（色谱纯）定容，摇匀后用微量进样器取5 μL注入高效液相色谱仪进行分析。采用GB/T 5009.82-2003的方法。

定性分析：用生育酚标样的保留时间定性。

定量分析：用外标法定量，即根据茶叶籽油测定的生育酚峰面积，结合标准样计算出其含量。

1.8 冷榨茶叶籽油的氧化稳定性测定

采用Rancimat743油脂氧化稳定测定仪测定样品氧化稳定性。其原理为油脂样品在恒温下，以恒定速率向油脂中通入干燥空气，油脂中易氧化的物质被氧化成小分子易挥发的酸，挥发的酸被空气带入盛水的电导率测量池中，测量电导率并记录电导率对反应时间的变化曲线，对曲线求二阶导数，从而测出样品的诱导时间。

分析条件：温度范围：110 ℃，步长设定1.6 ℃；加热由20 ℃至110 ℃，约45 min；空气流量：20 L/h；电导范围：0~500 μs/cm。

## 2 结果与分析

2.1 茶叶籽油的理化特性指标

表1 茶叶籽油的理化指标分析

**Table 1 The physical and chemical parameter analysis of tea seed oil**

| 名称 | 低温压榨 |
|---|---|
| 水分及可挥发物% | 0.40 |
| 折光率/(nD20℃) | 1.47 |
| 酸价/(mg/g) | 1.46 |
| 过氧化值/(meq/kg) | 8.73 |
| 皂化值/(meqKOH/g) | 190.00 |
| 碘值/($10^{-2}$ g/g) | 0.93 |
| 罗维朋比色/25.4 槽 | 黄 35 红 3 灰 0.1 |

将低温压榨提取的西双版纳茶叶籽油，按国标方法测定其理化特性指标，结果如表1所示。

由表1可知，茶叶籽油的酸价是1.46 mg KOH/g，表明茶叶籽油中游离脂肪酸含量较少；皂化值为190.0 mg KOH/g，碘值0.93 g $I_2$/g，茶叶籽油属于半干性油脂[11]。

2.2 茶叶籽油脂肪酸组成分析

采用简易甲酯化法将油样甲酯化后经气相色谱测定茶叶籽油的脂肪酸组成，脂肪酸组成成分及含量见图1、表2所示

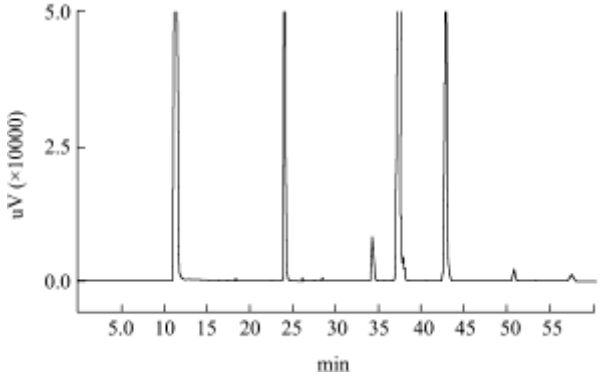



图1 茶叶籽油的脂肪酸组成气相色谱

**Fig.1 The gas chromatography of fatty acid composition in the tea seed oil**

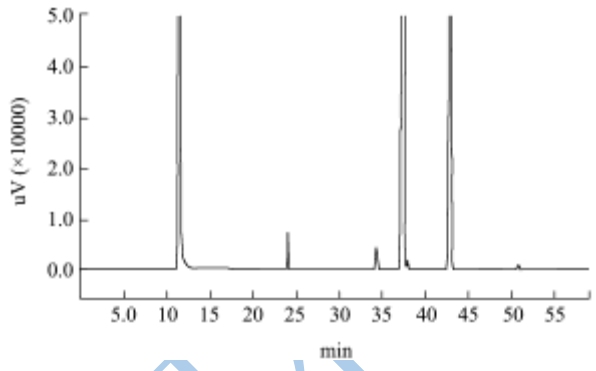



图2 茶叶籽油Sn-2位脂肪酸组成气相色谱

**Fig.2 The gas chromatography of Sn-2 fatty acid composition in the tea seed oil**

由表2可以看出茶叶籽油脂肪酸主要由棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸等组成，不饱和脂肪酸含量在80%以上，主要以油酸（C18:1）和亚油酸（C18:2）；饱和脂肪酸的含量较低，大约占17%，主要是棕榈酸（C16:0）和硬脂酸（C18:0）。茶叶籽油中油酸含量高达59%以上，是最主要的脂肪酸，还含有人体必需脂肪酸21.3%的亚油酸及少量亚麻酸，对正常的代谢和营养起着必不可少的作用。有报道称茶叶籽油经氢化作用后可作为可可油的替代品；茶叶籽油是一种相对稳定的油脂[12]。

表2 茶叶籽油脂肪酸组成

**Table 2 The fatty acid composition in tea seed oil**

| 峰号 | 类别 | 保留时间/min | 含量/% |
|---|---|---|---|
| 1 | 棕榈酸（C16:0） | 24.09 | 14.58 |
| 2 | 硬脂酸（C18:0） | 34.36 | 2.79 |
| 3 | 油酸（C18:1） | 37.56 | 59.84 |
| 4 | 亚油酸（C18:2） | 43.97 | 21.38 |
| 5 | 亚麻酸（C18:3） | 50.94 | 0.73 |
| 6 | 花生酸（C20:1） | 57.61 | 0.68 |

2.3 茶叶籽油Sn-2位脂肪酸分析

采用胰脂酶水解方法，测定茶叶籽油的Sn-2位脂肪酸分布，如图2所示，计算出的Sn-2位各不同脂肪酸含量见表3。

表 3 茶叶籽油 Sn-2 位脂肪酸组成表

**Table 3 The Sn-2 fatty acid composition in the tea seed oil**

| 峰号 | 脂肪酸名称 | 含量/% |
|---|---|---|
| 1 | C16:0 | 0.97 |
| 2 | C18:0 | 1.20 |
| 3 | C18:1 | 66.60 |
| 4 | C18:2 | 30.85 |
| 5 | C18:3 | 0.38 |

由表3胰脂酶水解法测定的茶叶籽油Sn-2位脂肪酸分布表明：Sn-2位脂肪酸有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸组成，其中油酸、亚油酸含量较高，在97%以上，饱和脂肪酸为2.17%。

2.4 茶叶籽油的甘三酯组成及含量

根据1，3-随机-2-随机分布学说可计算出茶叶籽油Sn-1、Sn-2、Sn-3位脂肪酸分布，茶叶籽油Sn-1、Sn-2、Sn-3位脂肪酸分布见表4。可计算出茶叶籽油的甘三酯种类与含量，茶叶籽油的几种主要甘三酯组成和含量见表5。

表4 茶叶籽油Sn-1、Sn-2、Sn-3位脂肪酸分布

**Table 4 The Sn-1, Sn-2 and Sn-3 fatty acid distribution in the tea seed oil**

| 位置 | C16:0 /P(%) | C18:0 /St(%) | C18:1 /O(%) | C18:2 /L(%) | C18:3 /Ln(%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Sn-1,3 | 21.38 | 3.59 | 56.46 | 16.65 | 0.91 |
| Sn-2 | 0.97 | 1.20 | 66.60 | 30.85 | 0.38 |

由表4可知茶叶籽油中的Sn-2位上的不饱和脂肪酸主要是油酸和亚油酸，含量高达97%；表5可知：茶叶籽油甘三酯组分主要是不饱和脂肪酸甘三酯，即三油酸甘三酯（OOO）、二油酸一亚油酸甘三酯（OOL）和一棕榈酸二油酸（OOP）；然后是一棕榈酸一亚油酸一油酸（PLO）和一油酸二亚油酸（OLL）。其中三不饱和脂肪酸甘三酯含量在53.5%以上，一饱和二不饱和脂肪酸甘三酯含量大于35.07%，二饱和一不饱和

脂肪酸甘三酯含量为6.86%，而三饱和脂肪酸甘三酯（PPP和StStSt）的含量为0.06%（表中未列出）。有资料表明Sn-2位上是油酸的植物油适合做起酥油的基料油，所以茶叶籽油在食品工业上有更广泛的应用空间。

表5 茶叶籽油主要甘三酯组成及含量

**Table 5 The main triacylglycerol composition and content in the tea seed oil**

| 甘三酯名称 | 含量/% | 甘三酯名称 | 含量/% | 甘三酯名称 | 含量/% |
|---|---|---|---|---|---|
| OOL | 21.35 | StOO | 3.07 | LOLn | 0.59 |
| OOO | 21.23 | StOL | 2.26 | PLSt | 0.57 |
| OOP | 16.39 | PLP | 1.48 | LLSt | 0.40 |
| PLO | 12.37 | POSt | 1.35 | StOSt | 0.13 |
| OLL | 7.65 | LLL | 0.86 | LLLn | 0.10 |
| POP | 3.28 | OOLn | 0.81 | PLLn | 0.15 |

2.5 茶叶籽油维生素E含量分析

生育酚的含量色谱图见图3，由外标法根据峰面积计算茶叶籽油的各生育酚含量。

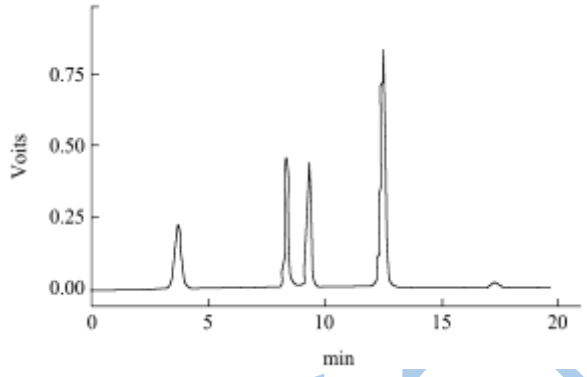



图3 茶叶籽油（低温压榨）维生素E色谱图

**Fig.3 HPLC chromatogram of Vitamin E in the cold processed tea seed oil**

维生素 E 是生育酚的混合物，它不但是天然的抗氧化剂，而且具有重要的生理活性功能。试验采用高效液相色谱法测定茶叶籽油中生育酚的含量[13]，由图 3 得出的数据计算出采用低温压榨的茶叶籽油生育酚总含量在 0.18 mg/g，图 3 中 5 min 之前是溶剂峰，之后分别为 α-生育酚、α-生育三烯酚、γ-生育酚和 δ-生育酚；常温下，α、β、γ-生育酚的抗氧化性能接近，生理作用则正相反，α-生育酚最强，加热到 100 ℃时，抗氧化的顺序为 α<β<γ<δ-生育酚。茶叶籽油中 γ-生育酚含量较高，具有较好的抗氧化性能。

2.6 茶叶籽油氧化酸败试验

采用Rancimat 743油脂氧化酸败仪测定茶叶籽油的氧化稳定性，其氧化诱导期见图4.

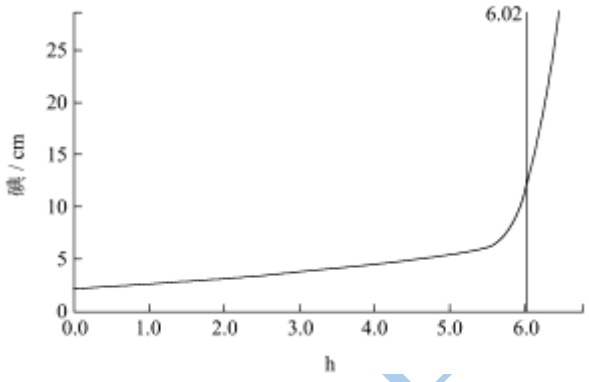



图4 茶叶籽油的氧化诱导期

**Fig.4 The oxidation induction of tea seed oil**

由图4可知，在110 ℃时低温压榨提取的茶叶籽油的氧化诱导时间为6.02 h，说明茶叶籽油的氧化稳定性较强，不易被氧化，其主要原因是茶叶籽油中不饱和脂肪酸以油酸含量为多，易氧化裂变的亚麻酸含量较少，加之含抗氧化能力较强的维生素E；以及少量的三萜皂苷、黄酮醇等抗氧化等成分，所以具有较强的抗氧化稳定性[14]。

## 3 结论

3.1 茶叶籽油中游离脂肪酸含量较少；皂化值为190.00 mg KOH/g，碘值0.93 g $I_2$/g。茶叶籽油的皂化值与橄榄油和葵花籽油的相似，碘值处于二者之间；茶叶籽油含不饱和脂肪酸较多，属于半干性油脂。

3.2 茶叶籽油脂肪酸主要由棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、花生酸等组成，其不饱和脂肪酸主要是油酸（C18:1）和亚油酸（C18:2），含量在85%左右；其中油酸接近60%，亚油酸含量为21.38%，高达橄榄油的5倍[15]，亚油酸能降低血液中的胆固醇，防止动脉粥样硬化，降低高血压[16]；饱和脂肪酸的含量较低，大约占17%，其中棕榈酸就占15.72%。茶叶籽油是一种潜在的食用植物油资源。

3.3 茶叶籽油Sn-2位脂肪酸有油酸、亚油酸含量较高，在97%以上；从茶叶籽油的甘三酯组成分析来看：主要为三不饱和脂肪酸甘三酯；而三饱和脂肪酸甘三酯（PPP）和二饱和一不饱和甘三酯（PPO）的含量较少。

3.4 茶叶籽油生育酚总含量在17.64 mg/g；茶叶籽油含有较多的天然抗氧化剂-维生素E和较低的亚麻酸，决定了它的平均货架期高于其他食用植物油。从110 ℃时低温压榨提取的茶叶籽油的氧化诱导时间为6.02 h，也说明茶叶籽油的氧化稳定性较强，不易被氧化，易于储存。

## 参考文献

[1] A. V. S. Perumalla, Navam. S. Hettiarachchy Green tea and grape seed extracts-Potential applications in food safety and quality.[J].Food Research International, 2011,44: 827-839

[2] 马跃青,张正竹.茶叶籽综合利用研究进展[J].中国油脂, 2010,35(9):66-69

[3] W. M. Siebenberg, W. S. Hubbard. Tea seed oil-A test for its detection in olive oil [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society.1936, 13:194-197

[4] Ahmad Rajaei, Mohsen Barzegar, Yaddollah Yamini. Supercritical fluid extraction of tea seed oil and its comparison with solvent extraction [J]. European Food Research and Technology. 2005, 220: 401-405

[5] Chia-Pu Lee, Ping-Hsiao Shih. Hepatoprotection of tea seed oil (Camellia oleifera Abel.) against CCl4-induced oxidative damage in rats [J]. Food and Chemical Toxicology, 2007, 45: 888-895

[6] 黄群,麻成金,余佶,等.茶叶籽油溶剂浸提及精炼研究[J].中国粮油学报,2008,23(6):131-135

[7] 曾益坤.茶叶籽制油及综合开发利用[J].中国油脂, 2006, 31 (1): 69-71

[8] Na-Hyung Kim, Sun-Kyung Choi. Green tea seed oil reduces weight gain in C57BL/6J mice and influences adipocyte differentiation by suppressing peroxisome proliferator-activated receptor-γ [J]. Pflügers Archiv European Journal of Physiology, 2008, 457: 293-302

[9] Ayhan Demirbas.Tea seed upgrading facilities and economic assessment of biodiesel production from tea seed oil [J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51: 2595-2599

[10] 李桂华,刘振涛,靳晓鹏,等.文冠果油理化特性及组成分析研究[J].河南工业大学学报,2011,32(6):45-49

[11] Hai-Xiong Wang, Hou Wu.Cocoa butter equivalent from enzymatic interesterification of tea seed oil and fatty acid methyl esters [J]. Food Chemistry.2006, 97: 661-665

[12] 毕艳兰.油脂化学[M].北京:化学工业出版社,2005

[13] 李桂华.油料油脂检验与分析[M].北京:化学工业出版社,2006

[14] 王岳飞,杨贤强.茶籽油的加工工艺及其保健功效研究进展[J].茶叶,2010,36(3):144-147,151

[15] 吴靖,李德宝,黄惠华.Lovibond法和分光光度法对茶叶籽油色泽测定的比较研究[J].现代食品科技,2009,25(1): 1110-116

[16] 林少宝,丘通强,李征,刘朝亮.几种籽食中脂肪酸组成的研究及探讨[J].现代食品科技,2007,23(1):23-27

现代食品科技