

特种植物油中甾醇总量及组成分析

朱琳¹, 薛雅琳¹, 张东¹, 徐冉^{1,2}, 柴杰^{1,2}

(1. 国家粮食局科学研究院, 北京 100037; 2. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要:通过气相色谱法对牡丹籽油、核桃油、南瓜籽油、葡萄籽油四种特种植物油中的甾醇总量及组成进行分析研究。结果表明, 牡丹籽油甾醇总量为 240.0 mg/100 g, 其主要组分是 β -谷甾醇、 $\Delta 5, 23$ -豆甾二烯醇和 $\Delta 5$ -燕麦甾烯醇; 核桃油甾醇总量为 100.5 mg/100 g, 其主要组分是 β -谷甾醇; 南瓜籽油甾醇总量为 299.6~358.4 mg/100 g, 其主要组分是 β -谷甾醇、 $\Delta 5, 24$ -豆甾二烯醇和 $\Delta 7$ -燕麦甾烯醇; 葡萄籽油甾醇总量为 222.5~234.9 mg/100 g, 其主要组分是 β -谷甾醇、菜油(芸薹)甾醇和豆甾醇。分析结果为特种植物油的开发及加工提供了基础数据及技术支持。

关键词:牡丹籽油; 南瓜籽油; 葡萄籽油; 核桃油; 甾醇

中图分类号: TS 227 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2015)02-0049-04

Analysis of sterols content and composition in special vegetable oils

ZHU Lin¹, XUE Ya-lin¹, ZHANG Dong¹, XU Ran^{1,2}, CHAI Jie^{1,2}

(1. Academy of State Administration of Grain, Beijing 100037;

2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122)

Abstract: The total content of sterols in 4 kinds of special vegetable oils, i. e. peony seed oil, walnut oil, pumpkin seed oil and grape seed oil, and their composition were analyzed by gas chromatography. The result showed that sterols content in peony oil was 240.0 mg/100 g, of which the main components were β -sitosterol, $\Delta 5, 23$ -stigmastadienol and $\Delta 5$ -avenasterol; In walnut oil, the total content of sterols was 100.5 mg/100 g and β -sitosterol was the main component; In pumpkin seed oil, the total content of sterols was 299.6~358.4 mg/100 g, and the main components were β -sitosterol, $\Delta 5, 24$ -stigmastadienol and $\Delta 7$ -avenasterol; In grape seed oil, the total content of sterols was 222.5~234.9 mg/100 g, and the main components were β -sitosterol, campesterol sterol and stigmasterol. The research provides basic data for development and process of special vegetable oil.

Key words: peony seed oil; pumpkin seed oil; grape seed oil; walnut oil; sterol

特种植物油料是中国油料作物主要组成部分, 其品种十分丰富, 分布广泛, 遍及我国很多省市自治区。随着人们生活水平的提高, 对食用油和各种功能食品的消费呈增长趋势, 特种油料由于其化学组成各有特色, 将填补大宗油料所不具备的营养价值^[1-2]。牡丹籽油、南瓜籽油、葡萄籽油等是近年来值得开发利用的特种植物油。植物油是人体摄

入植物甾醇的重要来源。植物甾醇是一种天然活性物质, 除了众所周知的具有降低血清胆固醇外, 还具有独特的消炎、退热、抗肿瘤、抗氧化、美容、抑制血小板凝聚及调节动物生长等功能, 广泛应用于食品、保健、医药及化工等领域^[3]。但是, 目前暂未有牡丹籽油、南瓜籽油等特种植物油的甾醇及组分的相关报道。本文首次对牡丹籽油、核桃油、南瓜籽油、葡萄籽油四种特种植物油中甾醇总量及组成进行研究分析, 从而为特种植物油的开发提供基础数据, 为科学评价特种植物油营养

收稿日期: 2014-09-22

基金项目: 公益性行业(粮食)科研专项(201313006-3)

作者简介: 朱琳, 1984年出生, 女, 助理研究员。

通讯作者: 薛雅琳, 1960年出生, 女, 教授级高级工程师。

成分提供技术支撑。

目前,研究报道植物甾醇分析方法的较多,如毛地黄皂甙法、比色法、酶法等,这些方法均是分析测定甾醇的总量,不能有效地分离甾醇组分并进行定量。分析甾醇组分的方法有化学法、薄层色谱法(TLC)、气相色谱法(GC)和高效液相色谱法(HPLC)等,其中气相色谱法分离效果好、分析速度快、灵敏度高、操作简便,已经形成国际、国内标准方法^[4]。本文采用国内标准方法《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》^[5]分析特种植物油中甾醇总量及组成,本文还针对这四种特种植物油测定甾醇的操作要点进行了详细阐述。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

玉米油、牡丹籽油、核桃油各1份,葡萄籽油、南瓜籽油各3份,共计9份样品,其中葡萄籽油的3份样品(1号、2号和3号)和南瓜籽油的3份样品(1号、2号和3号)分别为不同产地原料的超临界萃取样品。

内标桦木醇、甾醇标准品及衍生剂, sigma 公司; 100~200 目中性氧化铝, 上海五四化学试剂有限公司; 20 cm × 20 cm 硅胶薄层板, 厚度 0.25 mm, 青岛海洋化工厂; 乙醇、己烷、乙醚、甲醇、丙酮均为分析纯, 北京化工厂。

乙醚不能含有过氧化物, 其内过氧化物检测方法可依据 GB/T 5009.82—2003《食品中维生素 A 和维生素 E 的测定》的 3.1.1 进行检验^[6]。

1.2 主要仪器设备

7890A 气相色谱仪(FID 检测器), 安捷伦(Agilent)公司; 旋转蒸发仪, 瑞士步琪(Buchi)公司。

1.3 分析方法

采用了国家标准方法 GB/T 25223—2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》分析特种植物油中甾醇总量及组成。

1.3.1 薄层色谱分离甾醇组分

薄层色谱分离不皂化物时, 可根据样品的甾醇总量来定乙醚的用量, 建议用 450~650 μL, 特别是

对含量较低的甾醇组分, 可避免未检出的结果。在点硅胶板时, 选择最佳的点样量(200~300 μL), 可使硅胶板展开后斑点较清晰, 防止拖尾现象, 不会影响硅胶板分离效果^[7]。在用甲醇喷淋时, 一定要将硅胶板喷湿, 立即对着亮光处观察, 防止甲醇干燥后难以观察。

1.3.2 甾醇刮板洗涤

选用 G3 沙芯漏斗(见图 1)洗涤刮板沉淀^[8], 用玻璃棒不断搅拌洗涤液乙醚, 待乙醚滴落完成后, 将湿润的沉淀进行抽滤至干燥, 再重复洗涤, 保证洗涤充分。



图1 自制的沙芯漏斗

1.3.3 甾醇的衍生

衍生剂现配现用, 用时注意防潮。衍生剂配比为 1 mL 的 N-甲基-N-三甲基硅烷七氟丁酰胺(MSHFBA)和 50 μL 的 1-甲基咪唑, 国标 GB/T 25223—2010 中未注明 N-甲基-N-三甲基硅烷七氟丁酰胺(MSHFBA)体积, 但在国际标准 ISO12228—1999^[9]原文中有注明。

2 结果与分析

2.1 甾醇标准品、参比样品及特种植物油色谱图

甾醇组分较复杂, 本实验采用内标桦木醇(图 2 峰 17)和 6 种甾醇组分标准品(图 2 峰 1、2、3、5、7、11), 色谱图见图 2。本实验选择的参比样品是玉米

油,含有15种甾醇组分(或选用米糠油)色谱图见图3,一般玉米油的甾醇组分中含有极少量的胆甾醇,胆甾醇由标准品确认保留时间。特种植物油牡丹籽油色谱图见图4,核桃油色谱图见图5,南瓜籽油色谱图见图6,葡萄籽油色谱图见图7。

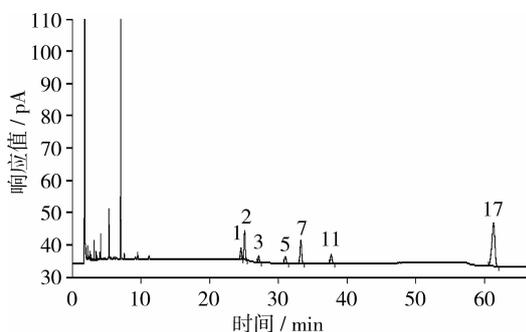


图2 甾醇部分标准品的气相色谱图

注:1,胆甾醇(cholesterol);2,5 α -胆甾烷基-3 β -醇(胆甾烷醇,cholestanol);3,菜籽甾醇(brassicasterol);4,24-亚甲基胆甾醇(24-methylene cholesterol);5,菜油(芸薹)甾醇(campesterol);6,菜油(芸薹)甾烷醇(campestanol);7,豆甾醇(stigmasterol);8, Δ 7-菜油(芸薹)甾醇(Δ 7-campesterol);9, Δ 5,23-豆甾二烯醇(Δ 5,23-stigmastadienol);10,赤铜甾醇(cleosterol);11, β -谷甾醇(β -sitosterol);12,谷甾烷醇(sitostanol);13, Δ 5-燕麦甾烯醇(Δ 5-avenasterol);14, Δ 5,24-豆甾二烯醇(Δ 5,24-stigmastadienol);15, Δ 7-豆甾烯醇(Δ 7-stigmastenol);16, Δ 7-燕麦甾烯醇(Δ 7-avenasterol);17,桦木醇(betulin)。下图同。

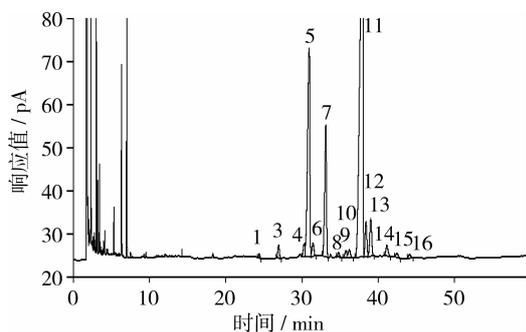


图3 参比样品(玉米油)中甾醇的气相色谱图

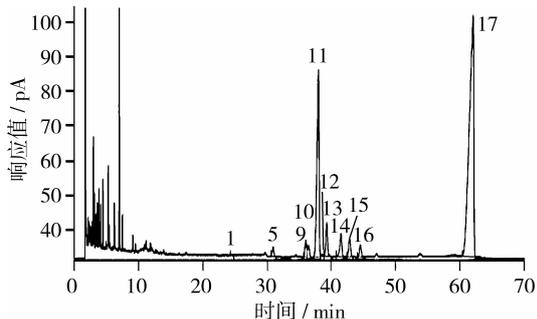


图4 牡丹籽油中甾醇的气相色谱图

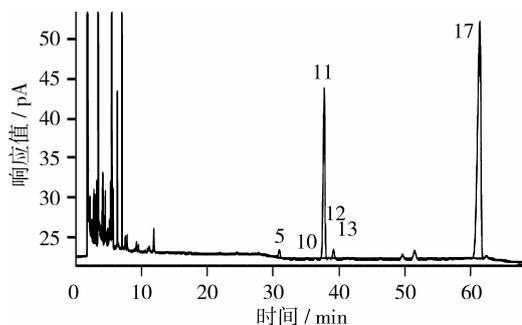


图5 核桃油中甾醇的气相色谱图

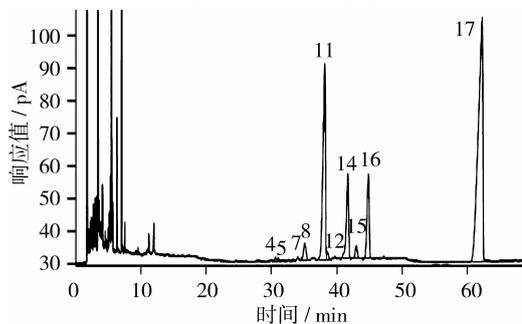


图6 南瓜籽油(2号)中甾醇的气相色谱图

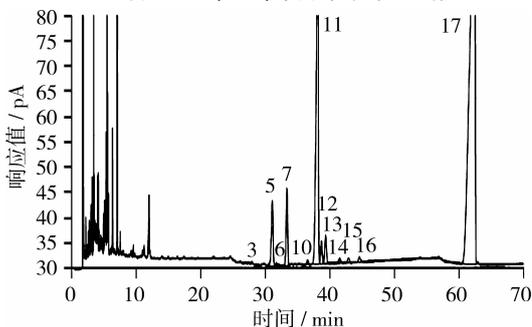


图7 葡萄籽油(1号)中甾醇的气相色谱图

2.2 样品分析结果

2.2.1 不同特种植物油甾醇总量及组成分析

四种特种植物油样品分析结果见表1。

表1 四种特种植物油样品的分析结果

甾醇组成	牡丹籽油	核桃油	南瓜籽油(1号)	葡萄籽油(1号)
胆甾醇/%	0.21	—	—	—
菜籽甾醇/%	—	—	—	0.31
24-亚甲基胆甾醇/%	—	—	0.62	—
菜油(芸薹)甾醇/%	2.45	3.79	0.63	10.51
菜油(芸薹)甾烷醇/%	—	—	—	0.42
豆甾醇/%	—	—	0.36	10.84
Δ 7-菜油(芸薹)甾醇/%	—	—	4.85	—
Δ 5,23-豆甾二烯醇/%	4.78	—	0.38	—
赤铜甾醇/%	3.27	0.73	0.50	0.73
β -谷甾醇/%	61.90	89.50	50.85	67.11
谷甾烷醇/%	0.85	0.87	1.33	3.16
Δ 5-燕麦甾烯醇/%	9.74	5.12	—	4.31
Δ 5,24-豆甾二烯醇/%	7.43	—	19.48	0.88
Δ 7-豆甾烯醇/%	5.70	—	2.60	0.80
Δ 7-燕麦甾烯醇/%	3.68	—	18.40	0.92
甾醇总量/(mg/100g)	240.0	100.5	358.4	223.2

注:“—”指未检出;“%”指各甾醇组成占甾醇总量的百分比。下表同。

由表1分析结果可以看出,在这四种特种植物油中甾醇总量由高到低依次为南瓜籽油、牡丹籽油、葡萄籽油、核桃油,其中南瓜籽油中甾醇含量最高为358.4 mg/100 g。

四种特种植物油中的甾醇组成均以β-谷甾醇为主,占甾醇总量的50.85%~89.50%。牡丹籽油中Δ5,23-豆甾二烯醇、Δ5-燕麦甾烯醇分别占其甾醇总量的4.78%和9.74%,核桃油中β-谷甾醇占其甾醇总量的89.50%,南瓜籽油中Δ5,24-豆甾二烯醇和Δ7-燕麦甾烯醇分别占其甾醇总量的19.48%和18.40%,葡萄籽油中菜油(芸薹)甾醇、豆甾醇分别占其甾醇总量的10.51%和10.84%。通过分析这四种特种植物油甾醇总量及组成可知,不同种类的植物油其甾醇总量及组成各不相同。

2.2.2 不同产地同种特种植物油的甾醇总量及组成分析

不同产地南瓜籽油和葡萄籽油的分析结果见表2。

表2 同种特种植物油不同产地样品分析结果

甾醇组成	南瓜籽油		葡萄籽油	
	2号	3号	2号	3号
胆甾醇/%	—	—	—	0.16
菜籽甾醇/%	—	—	—	—
24-亚甲基胆甾醇/%	0.56	0.58	—	—
菜油(芸薹)甾醇/%	0.41	0.45	9.80	9.63
菜油(芸薹)甾烷醇/%	—	—	—	—
豆甾醇/%	0.22	0.36	9.04	8.16
Δ7-菜油(芸薹)甾醇/%	4.85	5.07	—	—
Δ5,23-豆甾二烯醇/%	—	—	—	—
赤铜甾醇/%	—	—	0.81	0.91
β-谷甾醇/%	50.46	49.76	71.90	69.96
谷甾烷醇/%	1.37	1.44	3.52	3.41
Δ5-燕麦甾烯醇/%	—	—	2.54	2.68
Δ5,24-豆甾二烯醇/%	20.02	20.24	—	1.95
Δ7-豆甾烯醇/%	3.31	2.87	1.69	1.96
Δ7-燕麦甾烯醇/%	18.81	19.24	0.69	1.19
甾醇总量/(mg/100 g)	338.0	299.6	234.9	222.5

由表1和表2中可知,南瓜籽油1号~3号样品甾醇总量在299.6~358.4 mg/100 g,β-谷甾醇占甾醇总量的49.76%~50.85%,Δ5,24-豆甾二烯醇占甾醇总量的19.48%~20.24%,Δ7-燕麦甾烯醇占甾醇总量的18.40%~19.24%。葡萄籽油1号~3号样品甾醇总量在222.5~234.9 mg/100 g,β-谷甾醇占甾醇总量的67.11%~71.90%,菜油(芸薹)甾醇占甾醇总量的9.63%~10.5%、豆甾醇占甾醇总量的8.16%~10.8%。因此,同种特种植物油的甾醇总量及组成是相对固定的。

3 结论

通过对牡丹籽油、核桃油、南瓜籽油、葡萄籽油四种特种植物油的甾醇总量及组成的分析与比较可知,不同种类的植物油其甾醇总量及组成各不相同,而不同产地的同种特种植物油中甾醇总量及组成相对固定的。今后还需不断扩充特种植物油的甾醇总量及组成数据库,为科学合理地开发及加工特种植物油提供基础数据,并为科学评价其营养成分提供技术支撑。

参考文献:

[1]董国玲,田密霞,姜爱丽,等.南瓜籽油的开发利用价值[J].粮食科技与经济,2010,35(4):33-35.
 [2]黄凤洪,钮琰星.特种油料的加工与综合利用[J].食品加工,2003(3):24-26.
 [3]许青青,金文彬,苏宝根,等.植物甾醇酯的化学合成及分离研究进展[J].中国粮油学报,2014,29(3):120-127.
 [4]朱琳,张蕊,薛雅琳,等.植物油中甾醇组成及总量测定方法的改进[J].中国粮油学报,2012,27(8):109-112.
 [5]GB/T 25223-2010,动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法[S].
 [6]GB/T 5009.82-2003,食品中维生素A和维生素E的测定[S].
 [7]张蕊,薛雅琳,朱琳,等.橄榄油中甾醇组成及总量测定方法的探讨[J].中国油脂,2011,36(8):77-80.
 [8]COI/T.20/doc.no.10/rev.1-2001, Determination of the composition and content of sterols by capillary-column gas chromatography [S].
 [9]ISO12228-1999, Animal and vegetable fats and oils - determination of individual and total sterols contents - gas chromatographic method [S].