

海南不同树龄山柚油化学成分GC-MS分析

郑桂仙¹, 庞庆精², 陈年根³, 张小坡³, 靳德军^{3*}

¹海南医学院附属医院, 海南 海口

²琼海恒萃油茶农民专业合作社, 海南 琼海

³海南医学院药学院, 海口市黎族医药重点实验室, 海南省热带药用植物研究开发重点实验室, 教育部热带转化医学重点实验室, 海南 海口

收稿日期: 2022年5月16日; 录用日期: 2022年6月29日; 发布日期: 2022年7月7日

摘要

采用压榨法提取不同树龄的山柚油, 以GC-MS分析鉴定其化学成分。从不同树龄山柚油中共鉴定出31个化学成分, 其中饱和脂肪酸以软脂酸和硬脂酸计其相对含量随着采样树龄的增加从39.3→36.7→37.2→29.6而逐渐降低; 不饱和脂肪酸以油酸和亚油酸计其相对含量随着采样树龄的增加从56.5→58.7→59.1→67.1而逐渐增加。说明山柚树的生长周期对山柚油的化学成分变化产生趋势性贡献, 本研究为山柚油合理开发利用提供了数据支撑。

关键词

山柚油, 气质联用, 压榨法

GC-MS Analysis of *Camellia oleifera* Oil from Different Aged Trees in Hainan

Guixian Zheng¹, Qingjing Pang², Niangen Chen³, Xiaopo Zhang³, Dejun Jin^{3*}

¹The Affiliated Hospital of Hainan Medical University, Haikou Hainan

²Qionghai Hengcui Farmer Cooperative of *Camellia oleifera*, Qionghai Hainan

³Key Laboratory of Tropical Translational Medicine of Ministry of Education, Hainan Key Laboratory for Research and Development of Tropical Herbs, Haikou Key Laboratory of Li Nationality Medicine, School of Pharmacy, Hainan Medical University, Haikou Hainan

Received: May 16th, 2022; accepted: Jun. 29th, 2022; published: Jul. 7th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 郑桂仙, 庞庆精, 陈年根, 张小坡, 靳德军. 海南不同树龄山柚油化学成分 GC-MS 分析[J]. 植物学研究, 2022, 11(4): 446-452. DOI: 10.12677/br.2022.114052

Abstract

The *Camellia oleifera* oil is extracted by mechanical pressing and then analyzed by GC-MS. 31 compounds are identified from *Camellia oleifera* oil of different aged trees. The relative content of saturated fatty acids, calculated by palmitic acid and stearic acid, decreased gradually with the increase of sampling tree age from 39.3→36.7→37.2→29.6; the relative content of unsaturated fatty acids, calculated by oleic acid and linoleic acid, increased gradually with the increase of sampling tree age from 56.5→58.7→59.1→67.1. These results demonstrate that tree ages affect the chemical constituents of *Camellia oleifera* oil. It provides experimental basis for the development of *Camellia oleifera* oil.

Keywords

Camellia oleifera Oil, GC-MS, Mechanical Pressing

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在护理临床实践过程中,孕产妇对于营养、调理身体、催乳美容和恢复身材有着很大需求,目前还没有形成一整套针对孕产妇这些需求公认的成熟方案。在海南民间,山柚油作为饮食干预或外用手段广泛用于孕产妇的产前产后护理[1],孕妇食用山柚油,不仅作为重要的营养手段,还可以预防皮肤瘙痒和干裂,产后体质恢复,改善妊娠纹,减少产后发胖。同时山柚油中的单不饱和脂肪酸和亚麻酸,对促进胎儿大脑发育有重要作用。我国福建和台湾等地区也把同类山茶油称为“月子宝”,因此有必要对山柚油的药效物质基础进行深入研究。山柚(*Camellia oleifera*),是海南对本地山茶科山茶属植物山茶的特别称呼,由于资源广泛,陈永忠等[2]认为山柚可归类为山茶科山茶属的植物高州油茶(*C. gauchowensis*)、越南油茶(*C. vietnamensis*)、普通油茶(*C. oleifera*)、小果油茶(*C. meiocarpa*)等物种及其自然杂交种的总称。山柚树在海南岛有着400多年的种植历史,《中国植物志》和《海南植物志》均有记载[3][4]。海南地理位置处于中国南端,气候独特,高温高湿,光照和雨量充沛,植物可以全年生长。这些独特的海岛环境特点,孕育出了独具特色的山柚树,而且海南山柚籽在纵径、横径等10个性状与内地多数油茶性状有较明显的差别,使得海南山柚油的化学物质基础与大陆的油茶籽油有着非常明显的区别[1][5][6]。

山柚油在民间多由山柚籽经过干燥、粉碎、炒制、喷水续炒和压榨等工序制得,这种湿炒加工工艺[7]明显与内陆的干炒工艺不同,这种方法得到的山柚油风味独特,深得海南本地人的喜爱。山柚油不仅是良好的食用油料,其还具有降低胆固醇,抑制和预防冠心病、高血压等心脑血管疾病等作用,是公认的纯天然绿色保健食品[7][8]。目前大量文献也记载了其具有增强血管弹性和韧性,延缓动脉粥样硬化,增加肠胃吸收功能,促进内分泌腺体激素分泌,防止神经功能下降,提高人体免疫力等作用[9][10]。尤其是海南民间,压榨法生产的山柚油在孕产妇产前产后护理、小孩和老人增加食欲、增强体力、甚至治疗一般性的外伤、烧伤等方面都得到了及其广泛的认可[8][11]。

化学成分是药物的药效物质基础,山柚油化学成分的分析已有很多研究,但还不够全面。山柚树为

多年生阔叶小乔木，不同树龄对山柚油化学成分影响如何未见文献报道，为了了解不同树龄对山柚油化学成分的影响，本文采用海南本地民间习用的湿炒工艺榨取山柚油，并用 GC-MS 方法对海南琼海的树龄 4 年、30 年、40 年以及 300 年的不同山柚树开展了山柚油化学成分分析，另外还分析了本地市售 4 种山柚油化学成分，以期为海南山柚油在临床护理等方面的开发利用提供支持。

2. 材料、仪器与试剂

2.1. 材料

选择树龄 4 年、30 年、40 年和 300 年山柚树，2020 年 10 月采集成熟山柚籽于海南省琼海市；标记为海南不同产地的商品山柚油购买于当地商户。

2.2. 仪器与试剂

GCMS-QP2010 Plus 气相色谱 - 质谱联用仪(日本岛津)，RTX-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) (USA, RESTEK)，甲醇、氢氧化钾和正己烷均为分析纯。

2.3. GC-MS 分析

2.3.1. 色谱条件

HP-5 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，载气为氦气，进样口温度 250℃，载气流速 1.0 mL/min，分流比 10:1。程序升温：初温 50℃，以 15℃/min 速率升温至 150℃，然后以 2℃/min 速率升温至 190℃，保持 3 min，再以 8℃/min 速率升温至 240℃，保持 5 min。

2.3.2. 质谱条件

接口温度 250℃，电离方式 EI，电子能量 70 eV，离子源温度 200℃，质量扫描范围 40~500 amu，检测电压 0.4 kV，溶剂延迟时间为 2.0 min。

2.3.3. 数据处理

按上述测定条件进行 GC-MS 分析，获得相应的色谱、质谱数据，将所分离化合物质谱图与 NIST08. LIB 谱库进行匹配，选取相似度大于 90%的化合物，并结合相关文献报道确定分析样品的化学成分，并采用峰面积归一化法计算各成分的相对含量。

3. 方法与结果

3.1. 样品制备

不同树龄山柚籽各采集 10 公斤委托当地专业加工户经干燥、脱壳、粉碎、炒制、喷水续炒和二次压榨并沉淀过夜，合并得到压榨山柚油毛油。各产品甲酯化方法如下：分别称取 0.2 g 上层山柚油置于 100 mL 三角烧瓶中，加入 6 mL 1% KOH 甲醇溶液后，再加入 4 mL 甲醇，于 55℃~60℃水浴 10 min 油层消失，冷却，加入 10 mL 蒸馏水和 10 mL 正己烷，振荡 2 min，于分液漏斗上静置过夜，取 1 mL 正己烷层，用正己烷定容至 10 mL 容量瓶中，经 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤后待 GC/MS 分析。

3.2. 结果

3.2.1. 不同树龄山柚油成分分析

采用气相色谱 - 质谱联用方法对山柚油甲酯化后样品进行分析。结合计算机谱库检索与文献资料比对，限定匹配度不低于 85%，从琼海地区不同树龄山柚油成分中共鉴定出 31 种化学成分。其中 4 年树龄

的山柚油化学成分鉴定出 19 种化学成分；30 年树龄的山柚油化学成分鉴定出 16 种化学成分；40 年树龄的山柚油化学成分鉴定出 17 种化学成分；300 年树龄的山柚油化学成分鉴定出 10 种化学成分。其中软脂酸甲酯、硬脂酸甲酯、亚油酸甲酯、油酸甲酯通过与标准脂肪酸甲酯对照品比对确认。

各成分相对百分含量采用峰面积归一化法计算，不同树龄山柚油化学成分分析见表 1。

Table 1. Analysis of *Camellia oleifera* oil from different aged trees in Qionghai

表 1. 琼海不同树龄山柚油化学成分分析

No.	t/min	化合物名称	相对百分含量%			
			4 年	30 年	40 年	300 年
1	3.492	p-Xylene	*	0.092	0.059	0.272
2	9.133	Caryophyllene	*	*	0.021	*
3	9.687	3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane	*	*	*	0.109
4	9.767	Nonane, 3,7-dimethyl-2	0.095	0.134	0.085	*
5	9.773	Decane, 6-ethyl-2-methyl-	*	0.08	*	*
6	10.929	Diethyl Phthalate	0.27	*	*	*
7	11.148	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl hexyl ester	*	0.207	0.149	*
8	11.150	2-Bromo dodecane	0.17	*	*	*
9	13.229	Sulfurous acid, cyclohexylmethylheptyl ester	0.148	*	0.144	*
10	13.239	Hept-2-ene, 2,4,4,6-tetramethyl-	*	0.117	*	*
11	13.403	Tetradecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester, (S)-	0.134	0.125	0.138	*
12	13.405	Methyl tetradecanoate	0.147	*	*	*
13	17.867	10-Octadecenoic acid, methyl ester	*	*	0.066	*
14	17.873	10-Nonadecenoic acid, methyl ester	0.08	*	*	*
15	18.463	Hexadecanoic acid, methyl ester	29.91	29.17	29.199	23.489
16	19.615	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	0.46	*	*	*
17	20.720	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	*	0.254	0.215	*
18	20.724	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl isohexyl ester	0.212	*	*	0.342
19	20.836	Methyl cyclohexanepropionate	0.052	*	*	*
20	23.822	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	6.694	7.516	8.033	6.099
21	24.044	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	49.79	51.14	51.047	61.022
22	24.165	cis-13-Octadecenoic acid, methyl ester	*	*	*	1.856
23	24.208	trans-13-Octadecenoic acid, methyl ester	*	2.103	*	*
24	24.708	Octadecanoic acid, methyl ester	9.389	7.556	8.014	6.107
25	26.359	Eicosane	*	0.304	0.49	*
26	26.363	Tetratetracontane	0.371	*	*	*
27	28.228	cis-11-Eicosenoic acid, methyl ester	0.804	0.558	0.731	0.241
28	28.683	Methyl 18-methylnonadecanoate	0.085	*	0.094	*
29	30.002	Tetracosane	0.64	*	0.801	*
30	32.199	Borane, diethyl(decyloxy)-	*	0.134	*	0.305
31	32.200	Hexatriacontane	0.371	0.465	0.468	*

3.2.2. 商品山柚油成分分析

不同产地的四种商品山柚油在分析时降低了气相色谱程序升温速率, 其它处理与不同树龄山柚油处理方法相同, 从其山柚油成分中共鉴定出 22 种化学成分。其中商品 1 山柚油鉴定出 11 种化学成分; 商品 2 山柚油鉴定出 12 种化学成分; 商品 3 山柚油鉴定出 12 种化学成分; 商品 4 山柚油化学成分鉴定出 13 种化学成分。

四种商品山柚油各成分相对百分含量采用峰面积归一化法计算, 其化学成分分析见表 2 (表中商品 1 标为商 1, 商品 2 标为商 2, 商品 3 标为商 3, 商品 4 标为商 4)。

Table 2. Analysis of *Camellia oleifera* oil from Different producing areas in the markets
表 2. 不同产地市售商品山柚油化学成分分析

No.	t/min	化合物名称	相对百分含量%			
			商 1	商 2	商 3	商 4
1	3.666	2-Propenoic acid, butyl ester	1.257	2.258	0.55	1.952
2	3.714	Cyclohexanone	4.805	9.028	2.129	7.511
3	4.663	Azetidine	*	*	*	0.221
4	4.663	Pentane, 2,2,4,4-tetramethyl-	*	0.255	*	*
5	4.670	Hexane, 2,2-dimethyl-	0.150	*	*	*
6	7.055	3,3-Dimethyl-1,2-epoxybutane	*	*	*	0.116
7	7.063	1-Hepten-3-one	0.073	0.124	*	*
8	9.784	1H-Isoindole-1,3(2H)-dione, 2-methyl-	*	*	0.092	*
9	13.228	Diethyl Phthalate	1.557	3.636	1.112	3.503
10	24.062	Hexadecanoic acid, methyl ester	23.944	14.089	29.752	19.678
11	25.357	Dibutyl phthalate	*	7.564	*	*
12	31.188	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	6.453	3.916	9.493	6.322
13	31.527	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	54.521	45.835	47.447	51.946
14	31.655	11-Octadecenoic acid, methyl ester	*	0.696	1.374	0.931
15	31.691	cis-13-Octadecenoic acid, methyl ester	1.013	*	*	*
16	32.498	Octadecanoic acid, methyl ester	6.001	3.502	7.203	4.979
17	36.323	15-Tetracosenoic acid, methyl ester, (Z)-	*	*	*	0.229
18	37.578	cis-11-Eicosenoic acid, methyl ester	0.495	*	0.614	0.439
19	38.195	Pentacosanoic acid, methyl ester	*	*	*	2.173
20	40.223	Tricyclo[20.8.0.0(7,16)]triacontane, 1(22),7(16)-diepoxy-	*	*	0.105	*
21	42.507	2,2,4-Trimethyl-3-(3,8,12,16-tetramethyl-heptadeca-3,7,11,15-tetraenyl)-cyclohexanol	*	*	0.020	*
22	42.547	Triphenylphosphine oxide	*	5.792	*	*

4. 结语

众所周知, 不饱和脂肪酸在食用油脂中的含量占比高其保健性能相对较好。从不同树龄的山柚树不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸总体含量上可以看出, 随着树龄的增加其相对百分含量有一定的趋势性增加或减少, 其中饱和脂肪酸以软脂酸和硬脂酸计其相对含量随着采样树龄的增加从 39.3→36.7→37.2→29.6 而

逐渐降低; 不饱和脂肪酸以油酸和亚油酸计其相对含量随着采样树龄的增加从 56.5→58.7→59.1→67.1 而逐渐增加, 说明山柚树的生长周期对山柚油的化学成分变化产生一定的贡献, 但单一化学成分的含量变化趋势性不明显。海南民间采用山柚油作为孕产妇饮食干预或者外用手段有其合理性。

很多文献报道山柚油中油酸含量比较高[2] [12] [13], 本文测得油酸最高为 61.02%, 可能和压榨前采用的不同加工工艺有关, 这一点从叶洲辰[12]等的文献中可以得到验证, 另外个体加工户对于湿炒工艺掌握的火候和标准也会存在个体差异。因此有必要对海南本地山柚油采用的加工工艺在相同原材料情况下设计多种工艺参数进行必要的对比分析, 以期找出既符合市场需求又能最大限度保留营养成分的加工工艺, 为海南山柚油的加工提供数据支撑。

从标记海南不同产地的市售商品山柚油化学成分来看, 无论是以软脂酸和硬脂酸计的饱和脂肪酸还是以油酸和亚油酸计的不饱和脂肪酸均出现了显著变化, 同时在不同商品山柚油中不同程度的出现了溶剂残留、环境有害物邻苯二甲酸酯类成分以及三苯基氧化膦等。海南本地山柚油每公斤市售价格 600~1000 元, 远远高于其他省份市售油茶籽油, 不良商贩为了达到与本地山柚油口感和香味等相似, 有动机采用非法手段制售假冒山柚油, 需要加强市场监管来保护百姓的身体健康。

橘生淮南为橘, 生于淮北则为枳, 除了气候和土壤等天然条件的区别, 品种和栽培管理等外界条件对于同一种植物中某些代谢产物的影响非常大, 甚至对其营养成分产生颠覆性影响, 根据《海南省林木种子(苗)总站关于 2020 年椰子、槟榔、白木香、油茶等 4 个树种苗木检查情况的报告》[14], 海南省目前有油茶种苗 544.24 万株, 已认定山柚树良种有 23 个, 另据海南省林业厅组织编制的《海南省油茶产业发展规划(2017~2025 年)》[15], 到 2025 年, 全省新种油茶 30 万亩, 油茶总面积发展到 36 万亩, 将来可供选择研究的范围大大增加, 其营养成分的变化可能更为复杂, 而本次实验样本有限, 为了更精确得到生长周期和其他生长相关因素对山柚油中各化学成分的种类和含量的变化影响趋势, 精准分析和选育高质量本地山柚树, 需要设计更完善的样品采集、分析和研究计划来完成山柚油化学成分基础数据的分析, 指导海南山柚油产业更快更好发展; 同时也可以根据这些化学成分的变化特点区别国内其他地方的山茶油, 强化海南本地山柚油的独特性, 尽快申报为国家地理标志产品, 并为进一步深入研究和阐明其生物活性提供物质基础的数据支持。

参考文献

- [1] 赵阔, 张琳 陈艳, 邹易, 王青松, 高红日, 等. 海南 6 个主要产区山柚籽性状研究[J]. 农产品加工, 2019, 489(10): 63-67.
- [2] 陈永忠, 陈隆升, 李儒法, 马力. 海南油茶资源调研及产业发展建议[J]. 热带林业, 2017, 45(1): 49-52.
- [3] 中国科学院, 中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 66.
- [4] 中国科学院华南植物研究所. 海南植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1964: 243.
- [5] 肖云旭. 海南油茶 5 个无性系光合特性综合评价[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南林业科技大学, 2015.
- [6] 冯棋琴, 马玉琼, 吴满梅, 汪有存. 不同产地压榨山茶油挥发性风味成分顶空取样 GC-MS 分析[J]. 中国油脂, 2018, 43(2): 138-141+145.
- [7] 李丽, 吴雪辉, 寇巧花. 茶油的研究现状及应用前景[J]. 中国油脂, 2010, 35(3): 10-14.
- [8] 周亚东. 浅谈油茶文化[J]. 热带林业, 2017, 45(2): 42-48.
- [9] 沈建福, 姜天甲. 山茶油的营养价值与保健功能[J]. 粮食与食品工业, 2006, 13(6): 6-8+21.
- [10] 戴俊, 钟仕进. 海南油茶产业发展现状与建议[J]. 热带农业工程, 2018, 41(4): 61-64.
- [11] 郭海阳, 谭海生, 杨劲松, 郑小燕, 盛占武. 不同预处理方式对海南山柚油感官特性及抗氧化抑菌作用的影响[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(2): 56-62+69.
- [12] 叶洲辰, 吴友根, 于靖, 张军锋, 杨东梅, 胡新文. 不同产地油茶籽油提取物的抗氧化活性比较分析及其营养评

- 价[J]. 生物技术通报, 2019, 35(10): 80-88.
- [13] 桑建梅, 高宏旗. 不同提取工艺山茶籽油的品质分析研究[J]. 香料香精化妆品, 2021(4): 6-10+16.
- [14] 陈伟文, 赖杭桂. 海南特色油茶产业发展现状与建议[J]. 热带农业科学, 2021, 41(5): 120-125.
- [15] 海南省林业局. 关于印发《海南省油茶产业发展规划(2017-2025)》的通知[Z]. 琼林[2018]18号文件. 海口: 海南省林业厅, 海南省发展和改革委员会, 海南省财政厅.