

基于聚类分析法对茶油品质的判定

刘晓伟¹, 潘路路¹, 王彦花^{2*}

1. 长垣烹饪职业技术学院 (新乡 453400); 2. 中南林业科技大学食品科学与工程学院 (长沙 410004)

摘要 采用低温冷榨法提取茶油, 用国标方法对茶油理化指标进行测定, 气相方法测定脂肪酸组成, 根据测定结果筛选出理想茶油指标, 并运用聚类分析法进行分析, 得出品质最优的茶油的地区是贺州, 其次为浏阳、邵阳。

关键词 聚类分析; 茶油; 品质; 区域

Evaluation of Camellia Oil Quality and Planting Area Based on Cluster Analysis

Liu Xiaowei¹, Pan Lulu¹, Wang Yanhua^{2*}

1. Department of Food Engineering (Xinxiang 453400);

2. Faculty of Science and Engineering, Central South University of Forestry (Changsha 410004)

Abstract Extracted camellia oil by low temperature squeeze method. According to the national standard method, the physical and chemistry properties of camellia oil were detected, and the fatty acid compositions of oil were measured by gas chromatography. The ideal camellia oil index was screened according to the determination results, and the results were analyzed by cluster analysis. The optimal quality of camellia oil of area is Hezhou, followed by Liuyang, Shaoyang.

Keywords cluster analysis; camellia oil; quality; area

油茶系山茶科山茶属植物^[1], 是世界四大木本食用油料植物之一。在我国, 油茶已经有了两千三百多年的栽培经历, 茶油中的脂肪酸主要由油酸、亚油酸等组成, 享有“东方橄榄油”、“油中珍品”之佳誉^[2-5]。茶油相对于其他植物油有不易氧化、不皂化物含量少、食用后易被人体消化吸收等优点, 而且茶油中还含丰富的维生素E, 对维持中枢神经系统、心血管系统的功能, 维持骨骼肌的结构与功能, 促进生育机能, 加强机体的免疫功能等都有积极作用^[6-12]。另外, 茶油中还含有橄榄油中所没有的生物活性物质—茶多酚, 具有降低胆固醇、预防肿瘤等多种功能^[13]。试验采用三门江、三江、柳州、贺州、邵阳和浏阳6个不同地区的茶油果, 通过冷榨法提取茶油, 采用常规方法测定茶油的理化性质(酸值、碘值、过氧化值和皂化值等)和主要脂肪酸成分(气相色谱法), 比较之间的差异, 并运用聚类分析法对茶油品质进行判定^[14-16]。

1 材料与方法

1.1 试验材料和试剂

95%乙醇、氢氧化钾、盐酸标准溶液、冰乙酸、异辛烷、36%的乙酸、碘化钾、硫代硫酸钠、可溶性淀粉、一氯化碘、邻苯二甲酸氢钾、硫酸、盐酸, 以上均为分析纯。

1.2 试验仪器与设备

CA59型KOMET榨油机(德国IBG Monforts公司); YP10002型电子天平(上海光正医疗仪器有限公司);

HH-S6型电热恒温水浴锅(郑州长城科工贸有限公司); WYA阿贝折射仪(上海光学仪器厂); 101型电热恒温鼓风干燥箱(北京市永光明医疗仪器有限公司); YD-21油脂烟点测定仪(杭州麦哲仪器有限公司); GC2010型气相色谱仪(日本岛津制作所)。

1.3 试验方法

1.3.1 茶油的提取(采用低温冷榨法)

油茶果→清理晾晒→脱壳→油茶籽→低温干燥→破碎→压榨油→过滤→精滤→纯天然茶籽油

1.3.2 折光指数的测定

按GB/T 5527—2010测定。

1.3.3 烟点的测定

油脂烟点测定仪: GB/T 20795—2006。

1.3.4 水分及挥发物的测定

干燥法: GB/T 5528—2008。

1.3.5 不溶性杂质的测定

石油醚分离法: GB/T 5529—1985。

1.3.6 酸值的测定

热乙醇滴定法: GB/T 5530—2005。

1.3.7 碘值的测定

中和滴定法: GB/T 5532—2008。

1.3.8 皂化值的测定

中和滴定法: GB/T 5534—2008。

1.3.9 过氧化值测定

硫代硫酸钠滴定法GB/T 5538—2005/ISO 3960: 2001。

1.3.10 脂肪酸组成及含量

*通讯作者; 基金项目: 国家林业公益性行业科研专项(201404702), 湖南省科技重大专项(2013FJ1006-3)

脂肪酸甲酯化：在甲酯化管中称取茶油200~250 mg，加入3 mL (0.9 mol/L) 硫酸甲醇溶液和1 mL甲苯，70 ℃水浴甲酯化2 h，每0.5 h振荡一次，甲酯化完后，加入2 mL正己烷，再将正己烷相小心吸出至一事先放有2 mL蒸馏水的玻璃管中，然后将上层溶液用无水硫酸钠干燥后过柱，用氮气吹干，加入0.5 mL正己烷进行气相色谱分析。

脂肪酸测定：采用气相色谱对脂肪酸进行测定，气相色谱条件：FID检测器；DB-23毛细管柱（60 m × 0.25 mm，0.25 μm）；载气N₂流速2 mL/min；分流比1:10；燃气H₂流速30 mL/min；进样口温度270 ℃；检测器温度270 ℃；程序升温：色谱柱起始温度150 ℃，以10 ℃/min上升至200 ℃，保持12 min，然后以15 ℃/min上升至225 ℃，保持5 min，最后以20 ℃/min上升到230 ℃，保持4 min。采用面积归一法计算脂肪酸的相对含量^[17]。

1.4 数据处理

采用DPS v7.05版数据处理软件，对6个地区同一品种茶油的13项指标进行聚类分析中的相关性分析。

2 结果分析

2.1 茶油理化指标分析

分别采用国标方法对6个地区茶油的理化指标进行测定，测定结果见表1。

表1 6个地区茶油的理化指标

项目	三门江	三江	柳州	贺州	邵阳	浏阳
折光指数 (n_D^{20})	1.468 7	1.468 5	1.468 8	1.468 9	1.469 5	1.469 3
烟点/℃	215	217	213	218	217	216
水分及挥发物/%	0.27	0.25	0.06	0.17	0.05	0.06
不溶性杂质/%	0.18	0.15	0.08	0.13	0.07	0.04
碘值 (I)/(g · 100 g ⁻¹)	82	89	81	82	84	82
过氧化值/(mmol · kg ⁻¹)	1.8	2.0	2.2	1.5	2.1	1.8
酸值 (KOH)/(mg · g ⁻¹)	0.18	0.27	0.34	0.25	0.31	0.18
皂化值 (KOH)/(mg · g ⁻¹)	194	197	191	197	194	194

从表1中可以看出，6种山茶属植物冷榨油的主要理化指标过氧化值和酸值都较低，色泽较浅，油脂氧化稳定性和储藏性能均较好。主要质量指标符合国家一级成品茶油标准。折光指数在1.468 5~1.469 5之间，最高的是邵阳地区的茶油，最低的为三江地区的茶油；烟点在213 ℃~218 ℃之间，最高的是贺州地区的茶油，最低的是柳州的茶油；水分和挥发物含量从低到高依次是邵阳（0.05%）、浏阳（0.06%）、柳州（0.06%）、贺州（0.17%）、三江（0.25%）、三门江（0.27%）；不溶性杂质的含量从低到高依次是浏阳（0.04%）、邵阳（0.07%）、柳州（0.08%）、贺州（0.13%）、三江（0.15%）、三门江（0.18%）；

碘值的范围为81~89 g/100 g，平均值为83 g/100 g，碘值大小比较依次为柳州<贺州=浏阳=三门江<邵阳<柳州；过氧化值的范围为1.5~6.2 mmol/kg，平均值为2.6 mmol/kg，过氧化值大小比较依次是贺州<三门江=浏阳<三江<邵阳<柳州；酸值的范围为0.18~0.34 mg/g，平均值为0.26 mg/g，酸值大小比较依次是浏阳=三门江<贺州<三江<邵阳<柳州；皂化值的范围为191~197 mg/g，平均值为195 mg/g，皂化值大小比较依次是三江=贺州>三门江=浏阳=邵阳>柳州。

2.2 茶油脂肪酸含量比较分析

试验采用气相色谱的方法对三门江、三江、柳州、贺州、邵阳和浏阳6个地区的茶油的脂肪酸含量进行了测定，测定结果见表2。

从表2中可以看出，6种山茶属植物冷榨油所含脂肪酸基本相同，它们的主要脂肪酸组成都有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸，且都在97%以上，其中以不饱和脂肪酸为主，油酸的相对含量最高，最高的是邵阳地区的茶油（80.72%），最低的是三江地区的茶油（77.46%），其次是亚油酸和亚麻酸；饱和脂肪酸以棕榈酸和硬脂酸为主。从油脂营养价值角度考虑，这6种油茶均可作为优良树种推广种植。但从脂肪酸含量来看，邵阳（主要脂肪酸含量为99.87%）地区的茶油品质最佳，其次是贺州、浏阳、三门江、三江，最差的为柳州（主要脂肪酸含量为97.76%）。由脂肪酸含量综合分析，6个地区茶油品质最好的是贺州，其次为浏阳、邵阳、三门江、三江，最差的是柳州。

表2 6个地区茶油的脂肪酸含量的比较

主要脂肪酸组成项目/%	三门江	三江	柳州	贺州	邵阳	浏阳
棕榈酸/%	8.64	9.56	8.08	9.23	9.12	8.75
硬脂酸/%	1.80	1.01	1.95	1.69	1.01	1.88
油酸/%	78.67	77.46	78.82	79.73	80.72	79.69
亚油酸/%	8.89	9.01	8.21	8.05	8.36	8.29
亚麻酸/%	0.51	0.81	0.70	0.59	0.66	0.62
总计/%	98.51	97.85	97.76	99.29	99.87	99.23

2.3 理想茶油指标的选择

表3 理想茶油的指标

项目	理想茶油指标
折光指数 (n_D^{20})	1.469 5
烟点/℃	218
水分及挥发物/%	0.05
不溶性杂质/%	0.04
碘值 (I)/(g · 100 g ⁻¹)	89
过氧化值/(mmol · kg ⁻¹)	1.5
酸值 (KOH)/(mg · g ⁻¹)	0.18
皂化值 (KOH)/(mg · g ⁻¹)	191
棕榈酸/%	8.08
硬脂酸/%	1.01
油酸/%	80.72
亚油酸/%	9.01
亚麻酸/%	0.81

对于理想的油脂来说,油脂的折光指数、烟点、碘值、油酸、亚油酸、亚麻酸、脂肪酸总计等指标越高,油脂的品质相对越好,6个地区茶油的折光指数、烟点、碘值、油酸、亚油酸、亚麻酸最好数值依次为 $1.469\ 5\ n^{20}$, $218\ ^\circ\text{C}$, $89\ \text{g}/100\ \text{g}$, 80.72% , 9.01% 和 0.81% ;油脂的水分及挥发性物质、不溶性杂质、过氧化值、酸价、皂化值、棕榈酸、硬脂酸等指标越低,油脂相对品质越好,6个地区的水分及挥发性物质、不溶性杂质、过氧化值、酸价、皂化值、棕榈酸、硬脂酸理想数值依次为 0.05% , 0.04% , $1.5\ \text{mmol}/\text{kg}$, $0.18\ \text{mg}/\text{g}$, $191\ \text{mg}/\text{g}$, 8.08% 和 1.01% 。对于这6个地区的茶油品质,理想的指标数值见表3。

表4 茶油的综合指标

样品来源	折光指数(n^{20})	烟点/ $^\circ\text{C}$	水分及挥发物/%	不溶性杂质/%	碘值(I)/($\text{g}\cdot 100\ \text{g}^{-1}$)	过氧化值/($\text{mmol}\cdot \text{kg}^{-1}$)	酸值(KOH)/($\text{mg}\cdot \text{g}^{-1}$)	皂化值(KOH)/($\text{mg}\cdot \text{g}^{-1}$)	棕榈酸/%	硬脂酸/%	油酸/%	亚油酸/%	亚麻酸/%
三门江	1.468 7	215	0.27	0.18	82	1.8	0.18	194	8.64	1.80	78.67	8.89	0.51
三江	1.468 5	217	0.25	0.15	89	2.0	0.27	197	9.56	1.01	77.46	9.01	0.81
柳州	1.468 8	213	0.06	0.08	81	2.2	0.34	191	8.08	1.95	78.82	8.21	0.70
贺州	1.468 9	218	0.17	0.13	82	1.5	0.25	197	9.23	1.69	79.73	8.05	0.59
邵阳	1.469 5	217	0.05	0.07	84	2.1	0.31	194	9.12	1.01	80.72	8.36	0.66
浏阳	1.469 3	216	0.06	0.04	82	1.8	0.18	194	8.75	1.88	79.69	8.29	0.62
理想茶油	1.469 5	218	0.05	0.04	89	1.5	0.18	191	8.08	1.01	80.72	9.01	0.81

表5 茶油的相对指标

样品来源	折光指数(n^{20})	烟点/ $^\circ\text{C}$	水分及挥发物/%	不溶性杂质/%	碘值(I)/($\text{g}\cdot 100\ \text{g}^{-1}$)	过氧化值/($\text{mmol}\cdot \text{kg}^{-1}$)	酸值(KOH)/($\text{mg}\cdot \text{g}^{-1}$)	皂化值(KOH)/($\text{mg}\cdot \text{g}^{-1}$)	棕榈酸/%	硬脂酸/%	油酸/%	亚油酸/%	亚麻酸/%
三门江	0.999 5	0.986 2	5.400 0	4.500 0	0.921 3	1.200 0	1.000 0	1.015 7	1.000 0	1.782 2	0.974 6	0.986 7	0.629 6
三江	0.999 3	0.995 4	5.000 0	3.750 0	1.000 0	1.333 3	1.500 0	1.031 4	1.106 5	1.000 0	0.959 6	1.000 0	1.000 0
柳州	0.999 5	0.977 1	1.200 0	2.000 0	0.910 1	1.466 7	1.888 9	1.000 0	0.935 2	1.930 7	0.976 5	0.911 2	0.864 2
贺州	0.999 6	1.000 0	3.400 0	3.250 0	0.921 3	1.000 0	1.388 9	1.031 4	1.068 3	1.673 3	0.987 7	0.893 5	0.728 4
邵阳	1.000 0	0.995 4	1.000 0	1.750 0	0.943 8	1.400 0	1.722 2	1.015 7	1.055 6	1.000 0	1.000 0	0.927 9	0.814 8
浏阳	0.999 9	0.990 8	1.200 0	1.000 0	0.921 3	1.200 0	1.000 0	1.015 7	1.012 7	1.861 4	0.987 2	0.920 1	0.765 4
理想茶油	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0

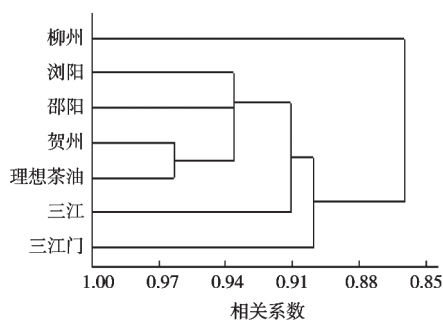


图1 茶油品质聚类分析图

3 结论

通过对6个地区茶油的理化品质和脂肪酸含量进行分析,并根据油脂的品质特点,建立了理想茶油指标;对6个地区同一品种茶油的13项指标与建立的理想茶油指标进行聚类分析,与仅通过分析理化指标和

2.4 茶油品质的判定

把6个地区的茶油指标与根据这些指标建立的理想茶油指标(表4)进行比较,并以建立的理想茶油指标为参照,计算6个地区同一品种茶油的13项指标的相对值(表5),并采用DPS数据处理软件,运用模糊数学聚类分析法,对茶油的相对指标进行分析,结果如图1所示。

从图1可以看出,样品4即贺州的茶油综合指标与建立的理想茶油指标最接近,贺州的茶油品质与建立的理想茶油品质最相似,其相关系数大于0.94,说明在6个地区中贺州的茶油品质最佳。

脂肪酸含量得出的最优茶油品质一致,最终确定6个地区中最茶油品质最优的为贺州,其次为邵阳和浏阳地区。

参考文献:

- [1] 崔龙,李志强,文旭,等.不同产地茶油品质与土壤养分关系研究[J].四川大学学报(自然科学版),2013(04):869-874.
- [2] 马力,周建平,刘红梅.茶油的性质及其精炼工艺[J].农产品加工(学刊),2006(09):18-20.
- [3] 刘朝霞,陈海光,刘丽微.山茶油提取方法研究进展[J].安徽农业科学,2011(10):6067-6069.
- [4] 程周旺.“茶油”种[J].黄山学院学报,2010(03):68-71.
- [5] ZHU YONG, ZHONG HAIYAN, SUN HANZHOU, et al. Development of quantitative analysis of fatty acid for monitoring changes of fatty acid profile of camellia oil[J]. Advanced Materials Research, 2012(554-556):1202-1210.
- [6] 周江道,黄必奎.茶油成分提取工艺及质量研究进展[J].

新疆黑枸杞营养成分的测定及分析

张莹*, 陈浩

1. 新疆产品质量监督检验研究院(乌鲁木齐 830011); 2. 国家农副产品质量监督检验中心(乌鲁木齐 830011)

摘要 以黑枸杞为原料,测定其基本营养成分。对黑枸杞的微量元素及维生素B₁、B₂含量进行了测定,并与红枸杞进行了比较。结果表明:黑枸杞的营养成分含量为蛋白质浓度14.7%,脂肪浓度1.7%,灰分浓度7.0%,粗纤维浓度22.5%,总糖浓度40.2%;电感耦合等离子体质谱仪分析可知,黑枸杞中镁浓度为 2.05×10^2 mg/kg,钙浓度为 1.36×10^2 mg/kg,铁浓度为 1.28×10^2 mg/kg,锌浓度为 1.7×10 mg/kg,锰浓度为 1.1×10 mg/kg,铜浓度为 1.0×10 mg/kg,钙、镁浓度较高。超高效液相色谱仪分析可知,黑枸杞中维生素B₁、B₂浓度为25.8 mg/kg, 19.3 mg/kg。通过与红枸杞比较,发现黑枸杞中维生素B₁、B₂浓度均高于红枸杞。黑枸杞的营养丰富,具有较高的开发和利用价值。

关键词 黑枸杞;营养成分;微量元素;维生素B₁、B₂

Determination and Analysis Nutrient Ingredient of *Lycium ruthenicum* Murr in Xinjiang

Zhang Ying*, Chen Hao

1. Xinjiang Product Quality Supervision and Inspection Research Institute (Urumqi 830011);

2. Quality Supervision and Inspection Center of State Agricultural By-products (Urumqi 830011)

Abstract The nutrient contents of *Lycium ruthenicum* Murr were determined in this work. The *Lyceum ruthenicum* Murr of trace elements and vitamin B₁, B₂ was determined, and the results were compared with the medlar. The results showed that the crude protein of *Lyceum ruthenicum* Murr was 14.7%, fat was 1.7%, ash content was 7.0%, coarse fibre was 22.5%, and the total sugar was 40.2%. Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) analysis indicated that the magnesium content of *Lyceum ruthenicum* Murr was 2.05×10^2 mg/kg, the calcium was 1.36×10^2 mg/kg, iron was 1.28×10^2 mg/kg, zinc was 1.7×10 mg/kg, manganese was 1.1×10 mg/kg, copper was 1.0×10 mg/kg, among them, the calcium and magnesium contents were higher. Ultra high performance liquid chromatograph (UPLC) analysis indicated that its contents of the Vitamin B₁, B₂ were 25.8 mg/kg, 19.3 mg/kg, respectively. By comparing with the red medlar, finding in the *Lycium ruthenicum* Murr, Vitamin B₁, B₂ contents were higher than the red medlar. *Lycium ruthenicum* Murr was rich, and it had great development and utilization potential.

Keywords *Lycium ruthenicum* nutrient ingredient; nutritive; microelement; vitamin B₁, B₂

黑枸杞即为黑果枸杞(*Lycium ruthenicum* Murr),属于茄科枸杞属,为多棘刺灌木,主要分布于中国青海、新疆、甘肃及欧洲、中亚等地。为我国西部典型的荒漠植物^[1-2]。黑枸杞中富含蛋白质、脂肪、糖类^[3]、氨基酸^[4]、有机酸、微量元素^[5]以及维生素等各种营养成分^[6],具有强肾、润肝、明目、健

胃、补脑以及抗衰老等作用,且治疗心热病、心脏病药效显著^[7-8]。黑枸杞浆果中紫红色素富含原花青素和花青素,具有保护心血管、抗氧化、增强免疫力的效果^[9]。其药用和保健价值高于普通的红枸杞。近年来,随着黑枸杞的药用价值和保健作用的报道,黑枸杞的消费市场逐渐扩大,前景广阔^[10]。

右江民族医学院学报, 2013(03): 388-389.

[7] 赵家宏. 茶油的保健功能及开发前景[J]. 云南林业, 2011(04): 58.

[8] 霍亚洲. 保健营养油——茶油[J]. 中国检验检疫, 2013(10): 62.

[9] 三九养生堂. 茶油的功效和作用[J]. 农村实用技术, 2014(10): 63.

[10] 高伟, 幸伟年, 龚春, 等. 茶油的营养价值和开发前景[J]. 江西林业科技, 2013(04): 52-55.

[11] 谢雷, 石欣蕾, 任安石, 等. 茶油常见临床用药的药理药效基础研究[J]. 中国实用医药, 2015(09): 285-287.

[12] 陈可丽, 陈辉. 试析茶油的功效和应用[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2014(09): 87-88.

[13] 王彦花, 刘娟, 马小灵, 等. 不同富硒方法对茶油品质特性及功能性成分的影响[J]. 食品工业科技, 2016(12): 52-55.

[14] 张丹, 吴兰芳, 王乾, 等. 不同产地西洋参药材中8种皂苷类成分含量测定及指纹图谱研究[J]. 中药材, 2016(10): 2306-2310.

[15] 刘晓伟, 李忠海, 杨代明, 等. 高效液相指纹图谱对食醋的掺伪判定研究[J]. 中国调味品, 2010(06): 96-98.

[16] 赵滢, 杨义明, 范书田, 等. 基于主成分分析的山葡萄果实品质评价研究[J]. 吉林农业大学学报, 2014(05): 575-581.

[17] 沈建福, 陈中海, 肖仁显, 等. 不同加工方式对浙江红茶叶茶油品质的影响[J]. 中国粮油学报, 2012(06): 56-60.